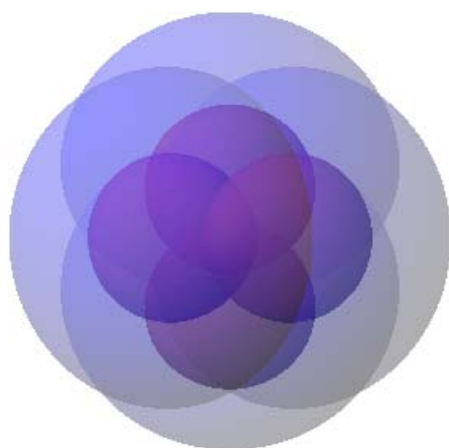


USP

VOLUME 1

Química



Orgânica

Curso Básico Universitário

Mauricio Gomes Constantino

2005

VOLUME 1

Os “retratos” de cientistas apresentados neste livro são desenhos a lápis feitos pelo autor (Mauricio Gomes Constantino), utilizando, como modelos, reproduções de fotos e pinturas divulgados na Internet. Os desenhos foram transformados em imagens digitais, que foram processadas eletronicamente em computador para produzir o resultado final exposto aqui.

Química Orgânica – Curso Básico

Universitário

VOLUME 1

Índice analítico

Parte 1 *Tópicos Gerais* 3

Capítulo 1.1 *Química Orgânica: a Química dos Compostos de Carbono* 1

Problemas e Temas para Pesquisa 4

Capítulo 1.2 *Orbitais Atômicos e Moleculares – Ligação Química* 6

O átomo de carbono; orbitais s e p 11

Ligação química 16

Orbitais moleculares 19

Hibridização 24

Exemplos 28

Carbono sp^3 29

Carbono sp^2 31

Carbono sp 35

Comprimento da Ligação *versus* Energia da Ligação 37

Polaridade das ligações, momentos de dipolo e polarizabilidade 39

Hibridização envolvendo orbitais d 46

Problemas 50

Questões do provão 51

Parte Suplementar de 1.2 52

O Espectro Eletromagnético 52

Energias de ligação 59

Energia de dissociação heterolítica da ligação R-X. 62

A Origem dos Quanta 67

Capítulo 1.3 *Estrutura e Propriedades Físicas* 89

Forças intermoleculares 89

Natureza das forças intermoleculares 92

Ligações de hidrogênio, ou pontes de hidrogênio 95

Ponto de fusão e ponto de ebulição 96

Solubilidade 102

Como usar a regra 104

Problemas 106

Questões do provão 108

Capítulo 1.4 *Reações Químicas* 109

Equilíbrio 109

Sistemas químicos 111

Equilíbrio químico (termodinâmica) 112

Cinética química	115
Cinética e equilíbrio	116
Quebra e formação de ligações químicas – efeito da temperatura	117
Catalisadores	122
Ruptura homolítica e heterolítica – reações radicalares e iônicas	125
Efeito indutivo e mesomérico	126
Efeito indutivo	128
Mesomerismo ou ressonância – efeito mesomérico	131
Hiperconjugação	136
Efeito indutivo <i>versus</i> efeito mesomérico	139
O conceito de estabilidade	141
Problemas	144
Parte Suplementar de 1.4	146
Dimensões Moleculares	146
Descrição do experimento	149
Número de Avogadro	151
Equilíbrio Químico, Energia Livre e Entropia de Mistura	155
Capítulo 1.5 Ácidos e Bases	161
Ácidos e bases segundo Arrhenius	162
Ácidos e bases segundo Brønsted – Lowry	163
Ácido conjugado / base conjugada	164
Força de ácidos e bases	165
Ácidos e bases segundo Lewis	167
Amplitude da definição de Lewis	168
Força dos ácidos de Lewis	169
Ácidos e bases moles e duros (HSAB)	169
Nucleófilos e eletrófilos	171
Problemas	173
Capítulo 1.6 Noções Básicas Sobre Mecanismos de Reações	174
Reações de substituição	176
Substituição nucleofílica alifática	177
Substituição eletrofílica aromática	182
Reações de eliminação	182
Encerramento	183
Parte 2 Funções e Reações Orgânicas – Breve Visão	185
Capítulo 2.1 Funções Orgânicas – Grupo Funcional	187
Hidrocarbonetos	188
Abrir parênteses: Substituintes, ligantes (?), radicais (??)	189
Fechar parênteses	190
Haleto orgânicos	190
Funções oxigenadas	190
Funções nitrogenadas	192
Funções sulfuradas	193
Abrir parênteses: ligação $p\pi - d\pi$	193
Fechar parênteses	194
Funções com mais de um elemento no grupo funcional	194
Compostos organometálicos – reagentes de Grignard	195
Mais de um grupo funcional na mesma molécula	197
Problemas e Temas para Pesquisa	198
Capítulo 2.2 Hidrocarbonetos – Alcanos ou Parafinas	200
Hidrocarbonetos	200
Alcanos ou parafinas	201
Obtenção industrial	202
Hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados	202
A partir de reagentes de Grignard	203

Redução de haletos de alquilo	203
Acoplamento de haletos de alquilo com compostos organometálicos	204
Combustão	204
Halogenação	205
Craqueamento ou pirólise	206
Problemas	207
Capítulo 2.3 Alcenos ou Olefinas	208
Obtenção industrial: craqueamento ou pirólise	209
Desidratação de álcoois	209
Desidroalogenação de haletos de alquilo	209
Desalogenação de di-haletos vicinais	212
Redução de alcinos	213
Hidrogenação catalítica	215
Adição de halogênios	217
Adição de ácidos	218
Adição de água	221
Formação de halidrinas	224
Epoxidação	224
Formação de glicóis	225
Adição de alcenos – polimerização	226
Halogenação alílica	228
Ozonólise	229
Problemas	231
Parte Suplementar de 2.3	233
Estabilidade Relativa dos Alcenos	233
1. Congestionamento estérico	233
2. Hiperconjugação	234
3. Energias de dissociação das ligações	235
Capítulo 2.4 Alcinos ou Acetilenos	238
Desidroalogenação de di-haletos de alquilo	240
Reação de acetiletos metálicos com haletos primários (ou metílicos)	242
Acidez dos alcinos terminais	242
Adição de hidrogênio	245
Adição de halogênios	246
Adição de HX	246
Adição de água, ou hidratação	248
Reações como ácidos – formação de alcinetos	252
Problemas	254
Capítulo 2.5 Compostos Aromáticos	255
Trimerização de alcinos	258
Através de reações de eliminação	259
Desidrogenação de compostos alifáticos	259
Substituição eletrofílica em aromáticos	262
Nitração	263
Sulfonação	263
Halogenação	268
Alquilação de Friedel-Crafts	270
Acilação de Friedel-Crafts	271
Orientação e reatividade	272
Friedel-Crafts: usar alquilação ou usar acilação?	278
Síntese de compostos aromáticos	279
Problemas	281
Capítulo 2.6 Álcoois, Fenóis e Éteres	283
A partir de alcenos	287
A partir de haletos de alquilo	288
Parênteses: pequena digressão	289
A partir de compostos carbonílicos	290
Ésteres	292

Obtenção industrial 293
Hidrólise de sais de diazônio 295
Fusão de sulfonatos com KOH / NaOH 295
Desidratação de álcoois 296
Síntese de Williamson 297
Alcoximercuração – desmercuração 298
Oxidação 301
Formação de fenolatos, ou fenóxidos 304
Síntese de Williamson com fenolatos 305
Esterificação 306
Substituição eletrofílica no anel aromático 306
Cisão por ácidos 308
Formação de peróxidos 310
Problemas 312

Capítulo 2.7 Haletos de Alquila e de Acilo 314

A partir de álcoois 316
Halogenação alílica ou benzílica 317
A partir de compostos carbonílicos 319
Ácidos carboxílicos 320
Compostos carbonílicos + PCl_5 321
Formação de reagentes de Grignard 324
Problemas 325

Capítulo 2.8 Aldeídos e Cetonas 327

Oxidação de álcoois 329
Oxidação de posições benzílicas 330
Acilação de anéis aromáticos 330
Cloretos de acilo com reagentes nucleofílicos ou hidrogênio 332
Reagentes de Grignard com nitrilas 335
Síntese acetoacética 335
Hidrólise de alcinos 337
Propriedades dos compostos carbonílicos 339
Adição de nucleófilos 342
Adição de álcoois e tióis / adição + substituição 344
Adição seguida de eliminação 347
Reagentes de Wittig 350
Oxidação 351
Redução 353
Redução a hidrocarbonetos 354
Halogenação em α 355
Reação de Cannizzaro 356
Problemas 359

Capítulo 2.9 Ácidos Carboxílicos e Derivados 362

Processos industriais 364
Oxidação de álcoois primários ou aldeídos 365
Oxidação de alquilbenzenos 366
A partir de reagentes de Grignard 367
Hidrólise de nitrilas 368
Hidrólise de derivados de ácidos carboxílicos 369
Cloretos de acilo 372
Ésteres 372
Lactonas 374
Amidas 374
Anidridos 375
Acidez 377
Transformação em derivados 379
Redução 379
Halogenação em alfa 379
Interconversão 381
Redução 382

Acilação de Friedel-Crafts	383
Reações com reagentes de Grignard	383
Formação de carbânions	384
Reações com carbânions	386
Formação de imidas	386
Degradação de Hofmann (rearranjo de Hofmann)	387
Problemas	389

Capítulo 2.10 *Aminas* 392

Redução de nitrocompostos	396
Haletos de alquilo + amônia ou aminas	396
Síntese de Gabriel	398
Haletos de arilo	399
Aminação redutora	400
Redução de nitrilas, amidas, oximas	402
Degradação de Hofmann	403
Basicidade e Acidez	404
Alquilação	414
Conversão em amidas	414
Ativação do anel aromático	414
Eliminação de Hofmann	418
Nitrosação	418
Reações dos sais de diazônio aromáticos	420
Reação de Sandmeyer	423
Problemas	425

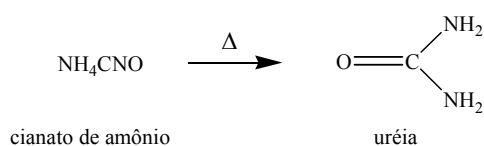
Respostas dos Problemas 429***Índice Remissivo*** 477

Parte 1
Tópicos Gerais

Capítulo 1.1

Química Orgânica: a Química dos Compostos de Carbono

O nome “química orgânica” provém da época em que se acreditava que havia duas categorias diferentes de substâncias químicas: os compostos “orgânicos”, provenientes dos seres vivos (animais ou vegetais, *organismos* vivos), e os compostos “inorgânicos”, provenientes dos minerais. Esta divisão era importante principalmente porque se pensava que os compostos orgânicos só poderiam se originar de seres vivos; os químicos podiam transformar um composto orgânico em outro (composto orgânico), mas acreditava-se que não seria possível preparar um composto orgânico a partir de materiais exclusivamente inorgânicos. A clássica síntese de Wöhler¹, publicada em 1828, é um marco histórico na fragilização da teoria de que os compostos orgânicos só poderiam ser sintetizados por organismos vivos: Wöhler obteve uréia, um conhecido composto orgânico, por aquecimento de uma solução aquosa de cianato de amônio, um composto reconhecidamente inorgânico (pois ele podia ser preparado a partir de outros compostos inorgânicos).



Esquema 1.1.1. Síntese de Wöhler

À primeira vista, a divisão entre “química orgânica” e “química inorgânica” deveria, então, ter desaparecido. Por qual razão não aconteceu isso? Ocorre que os compostos presentes nos seres vivos, se excluirmos a água, contêm, na sua esmagadora maioria, o elemento carbono, e são *extraordinariamente numerosos*. Por isso os químicos preferiram manter a divisão, definindo agora a “química orgânica” como a **química dos compostos de carbono**.

Devemos fazer algumas reflexões sobre essas divisões e definições para que possamos nos sentir à vontade no desenvolvimento de nossos estudos:

¹ Friedrich Wöhler, 1800 –1882, químico alemão que era estudante de Berzelius. Esta foi a primeira síntese (orgânica) total. Wöhler deu também importantes contribuições para o que chamamos hoje de isomerismo. Fez alguns trabalhos em colaboração com Justus von Liebig.

1. Parece uma divisão muito assimétrica considerar, de um lado, os compostos de carbono, e de outro lado os compostos de todos os outros elementos. Essa aparente assimetria logo começa a se desfazer quando verificamos que existe um número muito maior de compostos (conhecidos) que contêm o elemento carbono do que de compostos (conhecidos) que não contêm este elemento. Isto se deve a uma propriedade que somente o elemento carbono apresenta: seus átomos podem ligar-se uns aos outros formando cadeias de comprimento aparentemente ilimitado; essas cadeias podem também ramificar-se e formar ciclos em número e tamanho variado; podem conter outros elementos inseridos entre carbonos; como o carbono é tetravalente, mesmo usando duas ou três valências para ligar-se a outros carbonos, ainda sobram valências em vários átomos de carbono para formar ligações com outros elementos. Existe assim um número muito grande (tem até aparência de infinito) de diferentes moléculas que se pode fazer com o carbono; cada molécula corresponde a um composto com propriedades químicas e físicas definidas e diferentes das dos outros compostos.
2. O estudante deve ter consciência de que todas as divisões de temas utilizadas em ciências (como a divisão entre química orgânica e química inorgânica) são divisões artificiais e arbitrárias, criadas pelo ser humano para facilitar o estudo e a compreensão [organizando os vários tópicos de uma forma adequada para o modo como funciona o cérebro humano]. Não há, portanto, necessidade de que as divisões sejam definidas com precisão absoluta para que todos os casos possam ser claramente classificados em uma ou outra seção. O estudante não deve, por isso, sentir-se incomodado e inseguro pelo fato de alguns compostos de carbono (como CO, CO₂, ácido carbônico, carbonatos e bicarbonatos metálicos, cianetos, cianatos, etc.) serem geralmente considerados como compostos inorgânicos, enquanto outros compostos de carbono (mesmo compostos muito simples como metano [CH₄] ou metanol [CH₃OH] ou ácido fórmico [HCO₂H]) são geralmente considerados como orgânicos. Essas pequenas exceções são irrelevantes e existem por razões históricas, práticas, etc. Ao procurar fosgênio (COCl₂) ou acetato de sódio em um catálogo de um fabricante de produtos químicos ou em um índice, por exemplo, o estudante deve dirigir-se à seção de compostos orgânicos ou inorgânicos? A atitude inteligente consiste em escolher uma seção (a intuição geralmente ajuda) e, se não encontrar, dirigir-se à outra seção. Por outro lado, se for solicitado ao estudante que *classifique* alguns compostos, ele deve recorrer ao seu conhecimento anterior *consultando a literatura nos casos em que tiver dúvidas*.

Nas idéias das pessoas é comum que o “conhecimento científico” seja mantido separado da “realidade cotidiana”, como se o mundo “real” e o mundo “científico” fossem duas coisas diferentes. Essa maneira de pensar prejudica a compreensão da realidade; o estudante deve procurar identificar os compostos orgânicos presentes nos objetos de seu dia-a-dia para ter uma noção mais exata da utilidade e da importância do conhecimento de química orgânica (como também, naturalmente, da importância do conhecimento da química inorgânica ou de qualquer outro ramo da ciência).

Exemplos de materiais comuns que contêm principalmente compostos orgânicos:

1. Materiais derivados de seres vivos (vegetais ou animais) tais como: alimentos de um modo geral, madeira, papel, couro, algodão, linho, sisal, seda, gelatinas, ceras, resinas, aromas e perfumes, etc.
2. Materiais derivados de petróleo, como: gasolina, querosene, óleos lubrificantes, asfalto, etc.
3. Materiais sintetizados a partir de produtos do petróleo, carvão ou de seres vivos, incluindo: medicamentos, tintas, vernizes, corantes, plásticos, colas, etc.

Um dos principais temas de discussão no mundo moderno é o papel da energia na sobrevivência e no desenvolvimento da civilização humana, e o risco de destruição do ambiente por uso indiscriminado de energia. A energia pode ser gerada em usinas atômicas e em usinas hidroelétricas, mas boa parte da energia utilizada hoje provém da queima de combustíveis, que são compostos orgânicos; por isso a preocupação com os problemas de energia faz parte obrigatoriamente da consciência dos químicos orgânicos.

É comum o uso de expressões como “O uso de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e seus derivados) aumenta o *efeito estufa* e causa elevação da temperatura média do planeta Terra” ou “A produção de energia por usinas atômicas gera lixo radioativo do qual não poderemos nos livrar com facilidade”. Não é normalmente mencionado que a energia gerada por usinas atômicas só abandona o planeta Terra a muito longo prazo e, portanto, pode também contribuir para a elevação da temperatura média.

O conceito de energia *renovável* provém das seguintes considerações: sem a influência do ser humano, a Terra recebe energia exclusivamente do Sol e perde energia para o espaço em um processo equilibrado que mantém a temperatura média constante; parte da energia recebida do Sol é utilizada pelas plantas para transformar CO_2 e H_2O em compostos orgânicos, que são utilizados pelos animais para gerar novamente energia e CO_2 , mantendo constante também a concentração de CO_2 na atmosfera²; uma outra parte é utilizada para transformar água em vapor ou para movimentar o ar, sendo depois convertida em calor nas chuvas, ventos, cachoeiras, etc. A energia produzida por usinas hidroelétricas, portanto, não deve alterar a temperatura média da Terra, pois ela seria mesmo transformada em calor de uma forma ou de outra, e é renovável porque a água sempre reinicia o seu ciclo de evaporar e condensar, retornando às cachoeiras; da mesma forma, a energia produzida por combustíveis como o etanol (proveniente da fermentação do caldo de cana) também não é uma energia adicionada ao ambiente, pois seria transformada em calor de qualquer maneira; e é renovável porque pode-se plantar mais cana para absorver a energia solar e produzir mais etanol.

Ultimamente tem sido feita uma campanha, por algumas pessoas, contra os “produtos químicos” e a favor dos “produtos naturais”. Há uma grande dose de confusão, de inverdade e de injustiça nos argumentos usados. A *injustiça* é, principalmente, a tentativa de difamação (quase uma satanização) da química³, que tem

² Obviamente isto está sendo muito simplificado; uma grande parte das plantas não é comida pelos animais, mas simplesmente morre e “apodrece” (é decomposta por micro-organismos), mas de alguma maneira sempre ocorre a liberação da energia que havia sido absorvida e o retorno aos compostos simples iniciais, ou absorção dos compostos orgânicos por outras plantas, etc.

³ A difamação da química é ainda mais absurda porque corresponde a responsabilizar o instrumento pelo mau uso que se faz dele (como alguém que culpasse as facas pelos assassinatos cometidos com elas; facas

um papel preponderante no desenvolvimento tecnológico; não teríamos a boa vida que temos hoje sem a química, a cujos conhecimentos muitas pessoas devem até a própria vida. A *confusão* principal refere-se basicamente à classificação de alimentos como “naturais” (e, portanto, bons para a saúde) ou “químicos” (e, portanto, nocivos, venenosos, perigosos, causadores de câncer, etc.); ora, todos sabemos que uma das coisas mais perigosas que podemos fazer é visitar uma floresta virgem e comer qualquer tipo de frutos, folhas, cogumelos, etc., que nos aparecer pela frente; a agressividade da natureza é patente, muitas plantas e animais são extremamente venenosos. Se ser “natural” fosse condição necessária e suficiente para ser benéfico para a saúde, como ficaríamos em relação aos venenos de cobra ou de escorpião, ao fumo, à maconha, ao ópio, aos venenos de inúmeros animais marinhos, etc.?

A classificação que teria realmente grande utilidade seria colocar de um lado os *produtos inócuos já conhecidos e testados* (**naturais ou artificiais**) que não prejudicam a nossa saúde, e de outro lado os *produtos nocivos já conhecidos e testados* (**também naturais ou artificiais**); naturalmente há uma terceira categoria, a dos *produtos ainda não conhecidos ou testados* (**novamente naturais ou artificiais**) e que podem, portanto, ser prejudiciais.

Todos sabemos que devemos usar “filtros” ao interpretar as informações que nos chegam das mais variadas fontes. Ao ler uma propaganda que diz que um determinado refrigerante é o mais saboroso, o mais apreciado, ou que dá uma energia extraordinária a quem o bebe, sabemos imediatamente que não devemos acreditar no afirmado; tudo ou parte pode não corresponder à verdade ou realidade. Devemos todos aprender a usar filtros semelhantes com qualquer tipo de informação, sempre analisando com espírito crítico e bom senso, mas sem ceticismo exagerado, antes de simplesmente acreditar no que ouvimos.

A humanidade ainda não conseguiu superar sua tendência para promover caças às bruxas.

Problemas e Temas para Pesquisa

1. Em que consiste o “efeito estufa”, normalmente associado a gases como o gás carbônico e o metano?
2. A energia de dissociação da ligação C – C é 347,5 kJ/mol (um valor médio), enquanto a energia de dissociação da ligação Si – Si é 175,9 kJ/mol (também um valor médio). Você espera que o silício apresente a mesma tendência que o carbono para formar cadeias?
3. Que outros elementos você imagina que poderiam apresentar uma tendência similar para formar cadeias? Em que se baseia a sua suposição? Confirme fazendo uma pesquisa bibliográfica.
4. O que significa “combustíveis fósseis”?
5. Dê um exemplo de fonte de energia não renovável.
6. As fontes de energia, além de poderem ser classificadas em *renováveis* e *não renováveis*, podem também ser classificadas em *limpas* e *poluentes*. Explique o significado disso e classifique o petróleo e o etanol (obtido por fermentação do caldo de cana).
7. Separe os materiais comuns citados a seguir em dois grupos, um correspondendo aos que contêm principalmente compostos orgânicos e outro correspondendo aos que contêm principalmente compostos inorgânicos: tijolos, argamassa, cimento, canos de PVC, canos de ferro galvanizado, fios para

são instrumentos úteis para várias finalidades, e não são responsáveis pelo comportamento deplorável dos assassinos). Poluição resulta de interesses econômicos escusos e de miopia intelectual de algumas pessoas, e não da existência da química; na verdade, a química é o melhor instrumento que temos para **combater** a poluição e os problemas criados por esses comportamentos irresponsáveis.

1.1. Química Orgânica: a Química dos Compostos de Carbono

eletricidade, isolantes dos fios, fôrmica, vidro, painéis, sal, açúcar, vinagre, chá (pronto para beber), lâmpadas, motores de automóveis, óleo para motores, revestimento dos bancos dos automóveis, pneus, metais em geral, roupas, calçados, agulhas para costurar.

8. Excetuando a *cal* (usada ainda hoje, mas muito mais popular no passado), as tintas podem conter pigmentos inorgânicos, mas seu constituinte básico é um composto orgânico que se *polimeriza* em contato com o ar, formando uma película insolúvel. O que significa *polimerizar*?

9. Se definimos “química orgânica” como “a química dos compostos de carbono”, não deveria haver problemas para classificar os compostos como “orgânicos” ou “inorgânicos”; se um composto contém carbono, seria orgânico; caso contrário seria inorgânico, e pronto! No entanto, vários compostos contendo carbono são considerados como inorgânicos. Sugira uma possível explicação para isso.



Capítulo 1.2

Orbitais Atômicos e Moleculares – Ligação Química⁴

Por qual razão queremos saber como é constituído o átomo e como são as moléculas? É mera curiosidade ou temos outras razões para dedicarmos tantos esforços a essas questões?

A curiosidade é sempre um componente, por fazer parte da natureza humana. Mas o esforço que cada um está disposto a fazer apenas para satisfazer a curiosidade é bem limitado, e nem todos estamos assim tão curiosos sobre as mesmas coisas. O elevado número de pessoas que dedicam tanto do seu tempo para estudar o átomo e as moléculas já indica que há muita utilidade para esse conhecimento.

Na verdade, as propriedades dos átomos e das moléculas são os fatores que determinam as propriedades das substâncias químicas, sua reatividade (facilidade ou dificuldade para reagir com outras substâncias) e suas propriedades físicas (ponto de fusão, ponto de ebulição, etc.). Não seria exagero dizer que, se conhecêssemos a fundo as propriedades dos átomos e das moléculas, e tivéssemos meios e capacidade para manipular adequadamente todo esse conhecimento, poderíamos prever o resultado de qualquer reação química. Estamos muito longe de ter tal nível de conhecimento, mas o que já sabemos nos presta inestimável ajuda para organizar de forma compreensível o grande emaranhado de dados experimentais sobre as reações químicas e propriedades das substâncias.

É muito importante que o estudante compreenda que, na realidade, *as propriedades dos átomos e moléculas foram deduzidas a partir das propriedades das substâncias*. A própria existência dos átomos foi deduzida inicialmente a partir das leis ponderais das combinações químicas. Como não podemos observar o átomo diretamente, temos que deduzir sua estrutura e suas propriedades a partir de indicações que nos são dadas no mundo macroscópico em que vivemos. Assim, por exemplo, deduzimos que a carga

⁴ Uma parte dos orbitais apresentados aqui foi desenhada com auxílio do programa “Orbital Viewer”, Versão 1.03 de Maio de 2002, © 1997-2002 por David Manthey. Este programa é oferecido gratuitamente na Internet no endereço <http://www.orbitals.com/orb>.

Também foram usados os seguintes programas, todos oferecidos gratuitamente na Internet no endereço <http://didaktik.physik.uni-wuerzburg.de/~pkrahmer/home/progl.html> :

“Bohr” Versão 1.1, © 1997 por Prof. Dr. H. –P. Steinrück, Dr. R. Girwidz, O. Gößwein, Universidade de Würzburg.

“Rutherford” Versão 1.0, © 1997 idem anterior

“Schrödinger” Versão 1.1, © 1997 idem anterior

positiva do átomo encontra-se concentrada no núcleo, que tem dimensões bem pequenas em comparação com o átomo inteiro, porque essa foi a melhor maneira encontrada para explicar por quê a maioria das partículas alfa que atravessam uma lâmina fina de metal quase não sofre deflexão, enquanto umas poucas partículas alfa sofrem deflexão muito grande. Deduzimos que os elétrons devem girar em *órbitas* definidas (mais tarde transformadas em *orbitais*, num aperfeiçoamento do *modelo* atômico) para explicar as linhas definidas dos espectros de emissão e de absorção atômicos.

Neste ponto, é possível que o estudante questione: “Qual é a vantagem de deduzir as propriedades dos átomos a partir das propriedades das substâncias, para depois explicar ou deduzir as propriedades das substâncias a partir das propriedades dos átomos?”

Apesar de poder parecer absurdo à primeira vista, este procedimento se justifica pela grande *simplificação* que produz, *reduzindo* drasticamente o volume de conhecimento necessário para dominar o assunto. Existe um número muito grande de substâncias conhecidas (estamos na casa dos milhões), cada uma com um complexo e extenso conjunto de propriedades; mesmo reunindo substâncias semelhantes em grupos, ficamos ainda com um volume muito grande de informações para manipular. O conjunto de propriedades dos átomos tem um volume bem menor; se este conjunto puder explicar todas as propriedades das substâncias, ficamos com um volume bem reduzido de conhecimentos para trabalhar. Considere que milhões de substâncias são, na realidade, formadas por apenas uma centena de elementos químicos; conhecendo bem cada elemento e suas propriedades (incluindo o conhecimento de seus átomos) fica mais simples conhecer todo o conjunto.

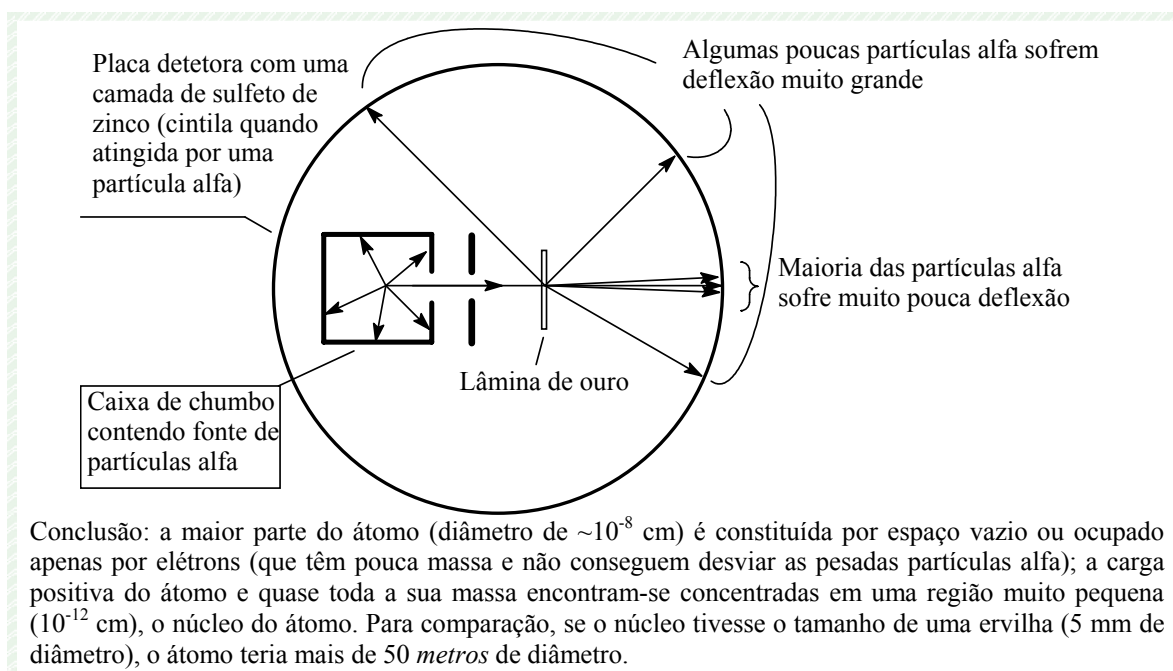


Figura 1.2.1. Experimento de Rutherford, Geiger e Marsden (1911)

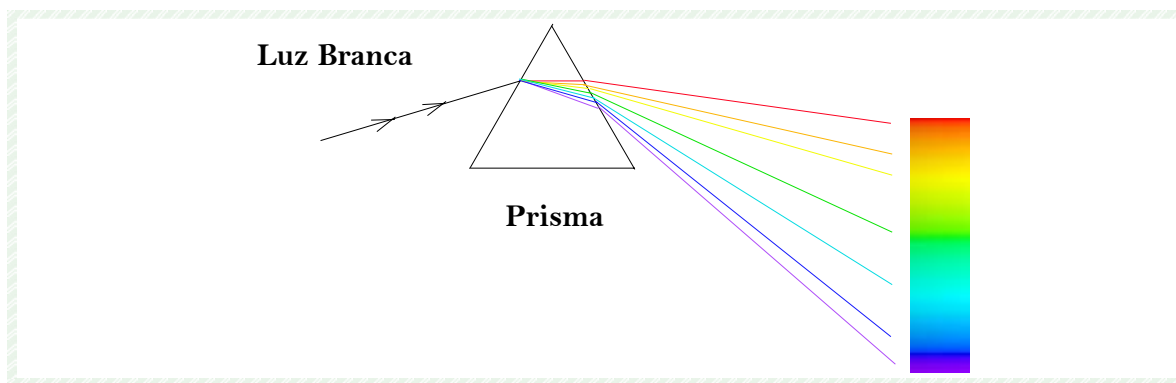


Figura 1.2.2. Dispersão da Luz Branca por um Prisma

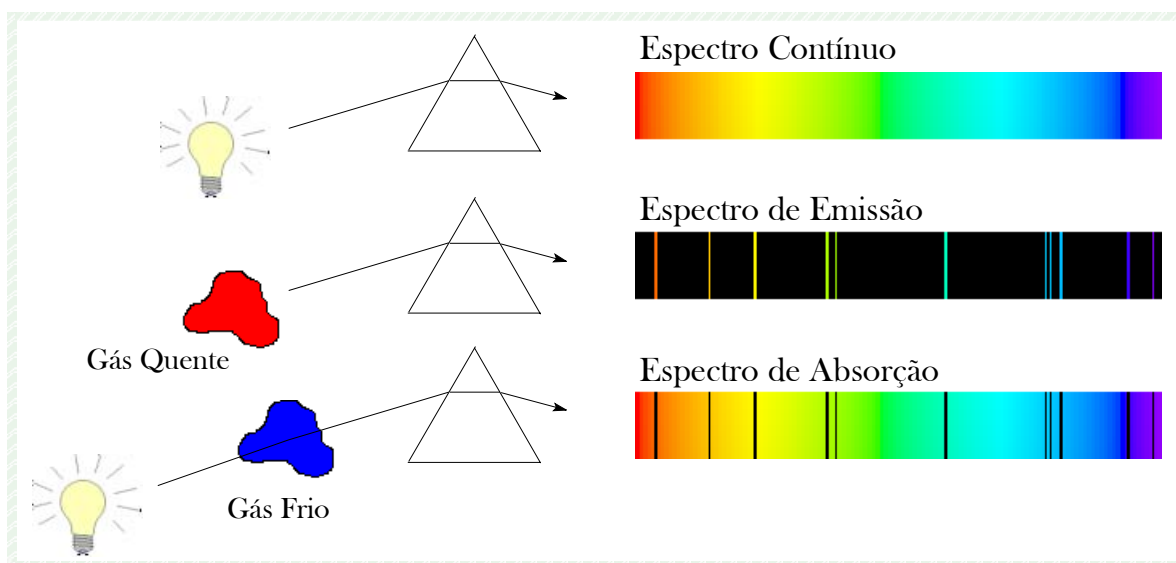


Figura 1.2.3. Espectros de Absorção e de Emissão

De acordo com a teoria de Bohr, o átomo seria formado por um núcleo contendo os prótons e os nêutrons, com os elétrons girando em torno do núcleo em órbitas definidas; as órbitas mais próximas do núcleo corresponderiam a um nível mais baixo de energia, e os elétrons não poderiam girar em órbitas intermediárias entre as existentes devido a que um *quantum* de energia já o faria passar de uma órbita para a seguinte (leia a Parte Suplementar para entender melhor essa história). Este comportamento *quântico* explicaria as linhas dos espectros de emissão e de absorção.

Considerando o *princípio da indeterminação* ou *da incerteza* de Heisenberg, porém, não podemos pensar em órbitas assim tão definidas para os elétrons; a natureza *ondulatória* do elétron (*princípio da complementaridade* de Bohr) (um conceito muito desconcertante, pois é difícil imaginar que uma mesma entidade possa ter, simultaneamente, características de *partícula* e de *onda*; isto está tão distante de nossa experiência do dia-a-dia que ficamos perplexos com a idéia; temos, porém, que conviver com essa dificuldade, pois a evidência experimental conduz a essas conclusões e no momento, pelo menos, não temos explicação melhor para os dados experimentais) conduziu a uma modificação do modelo atômico: os elétrons são descritos agora por *funções de onda*, Ψ , e ao invés das órbitas de Bohr, falamos em *orbitais* atômicos.

É difícil definir *orbital*. Os cálculos com funções de onda podem nos fornecer, na realidade, a *probabilidade* de encontrar o elétron num dado ponto num certo

momento; essa probabilidade é maior em certas regiões do espaço e menor em outras. Como representar isso, seja na forma de uma figura num papel ou como uma imagem em nossa mente? Para complicar ainda mais o problema, os orbitais são *tridimensionais*.

O estudante deve procurar visualizar o orbital, em sua mente, como uma *nuvem* de densidade variável; uma maior densidade da nuvem corresponde a uma maior probabilidade de encontrar o elétron naquele ponto. **Essa nuvem, na realidade, não é nada material; ela é apenas um gráfico tridimensional da probabilidade de encontrar o elétron num dado ponto.** Se estivermos examinando um determinado ponto da nuvem, com uma certa densidade (correspondendo a uma certa probabilidade) e passarmos a examinar os pontos vizinhos a este, verificamos que a probabilidade (e, portanto, a densidade) varia na maioria das direções; em algumas direções, porém, a probabilidade permanece constante. A coleção de pontos de mesma probabilidade forma uma *superfície* definida (chamada, às vezes, de *iso-superfície*), que é geralmente a superfície que se desenha para representar o orbital.

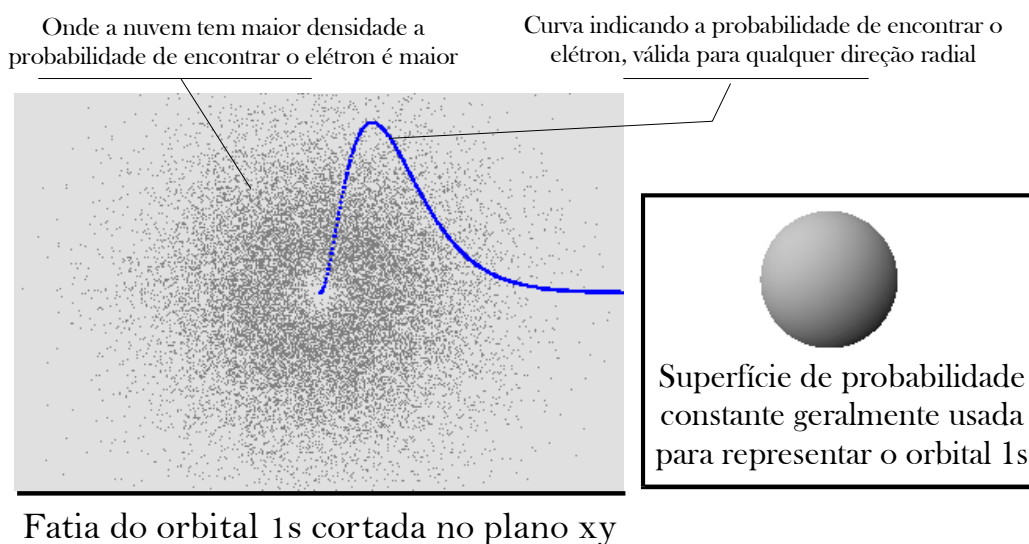


Figura 1.2.4. Visualização do orbital 1s

Observação: a curva e a “nuvem” de pontos apresentadas na figura acima representam a probabilidade, $P(r) = r^2 |\Psi|^2$; é mais comum ver representações de $|\Psi|^2$ apenas. A equação usada para o cálculo de Ψ foi:

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi} r_0^3} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right).$$

Os orbitais atômicos, sua forma, orientação espacial e nível de energia são definidos por um conjunto de *números quânticos*.

1. Número quântico principal, n , define o tamanho relativo dos orbitais; corresponde às *camadas* do átomo de Bohr, e pode ter os valores 1, 2, 3, ... A um maior valor de n corresponde um maior tamanho de orbitais e um maior nível de energia.
2. Número quântico do orbital, l (L minúsculo), também chamado de número quântico *secundário* ou *azimutal*, define a *forma* do orbital. **Para cada valor de n (que define o nível principal) existe um número de sub-níveis igual a n ;** os valores de l identificam esses sub-níveis. Os valores que l pode assumir são: 0, 1, 2, 3, 4, ...($n-1$). Uma complicação envolvendo este número quântico é que

muitas vezes ele é representado por *letras* (s, p, d, f, g, h, i, k, ...); as quatro primeiras são familiares para o estudante, e provêm de termos usados na espectroscopia (s é abreviatura de *sharp*, p de *principal*, d de *diffuse* e f de *fundamental*), e as seguintes prosseguem em ordem alfabética mas *omitindo algumas para evitar confusão* com outros símbolos.

3. Número quântico magnético, m , ou número quântico do momento angular, que identifica os orbitais que podem existir em um mesmo sub-nível de energia. Este número quântico é determinado pela forma como as linhas do espectro atômico se desdobram sob influência de um campo magnético. Os valores que m pode assumir são os inteiros de $-l$ a $+l$, incluindo os extremos e incluindo o zero.
4. Número quântico spin, s , que não tem ligação com a forma, tamanho, energia ou orientação do orbital; temos que levar em conta este número quando consideramos como um certo número de elétrons estão distribuídos entre determinados orbitais (por exemplo, dois elétrons em um mesmo orbital têm que ter, necessariamente, spins diferentes). Há apenas dois valores possíveis para este número quântico: $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, e podemos interpretá-los como a direção de rotação do elétron em torno de seu eixo.

Temos assim, no átomo, várias *camadas* ou níveis principais de energia determinados pelo número quântico n . Cada nível pode ter n sub-níveis, determinados por l : para $n = 1$, temos apenas um valor de l (sub-nível s) e apenas um orbital (determinado por $m = 0$); para $n = 2$, há dois sub-níveis ($l = 0$ e $l = 1$, ou s e p ; notar que a energia do sub-nível p é maior do que a energia do sub-nível s); para o sub-nível s ($l = 0$) há apenas 1 orbital ($m = 0$) e para o sub-nível p ($l = 1$) há 3 orbitais ($m = -1$, $m = 0$ e $m = +1$; chamados comumente de p_x , p_y e p_z ; notar que esses três orbitais correspondem a um mesmo nível de energia); para $n = 3$ há três sub-níveis ($l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$, ou s , p e d) de energia crescente; como antes, há 1 orbital para $l = 0$ e 3 orbitais para $l = 1$; para $l = 2$ há agora 5 orbitais ($m = -2$, $m = -1$, $m = 0$, $m = +1$, $m = +2$) chamados orbitais d . Na química orgânica os elementos que aparecem com maior frequência (C, H, O, N) têm elétrons apenas nos dois primeiros níveis principais; por isso fixaremos nossa atenção muito mais nesses níveis.

Cada orbital pode acomodar 1 ou 2 elétrons; se tiver 2 elétrons eles têm que ter spins opostos. Isto porque, de acordo com o *princípio de exclusão de Pauli*, dois elétrons de um mesmo átomo não podem ter todos os quatro números quânticos iguais.

Uma simbologia muito utilizada para representar a distribuição dos elétrons em um átomo consiste em representar cada orbital separadamente um do outro, identificando o orbital pelo número quântico principal e pela letra correspondente ao número quântico secundário, com índices (x, y, z, etc.) para simbolizar, de certa forma, o valor do número quântico magnético; o número de elétrons em cada orbital (1 ou 2) aparece como expoente; por exemplo:

Hidrogênio: $1s^1$
 Carbono: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
 Nitrogênio: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
 Oxigênio: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

O estudante certamente já conhece a seqüência de preenchimento dos níveis de energia, que pode ser lembrada pela figura 1.2.5. Esta regra é às vezes chamada de “Princípio da Construção”; em inglês usa-se uma curiosa expressão mista: “Aufbau Principle”, sendo que Aufbau é uma palavra alemã que significa construção, estrutura, etc. Alguns definem o “Aufbau Principle” simplesmente como a seguinte regra: “orbitais de menor energia devem ser preenchidos primeiro”. Outros dão significado muito mais amplo, dizendo que “Aufbau Principle” é o princípio da construção teórica da tabela periódica dos elementos através da distribuição apropriada dos elétrons nos átomos, incorporando neste princípio o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund (veja adiante). A regra dada pela figura, porém, é simplesmente uma maneira prática (e fácil de lembrar) para colocar os vários orbitais em ordem de energia crescente. É interessante observar que há umas poucas exceções a esta regra (veja cromo e cobre).

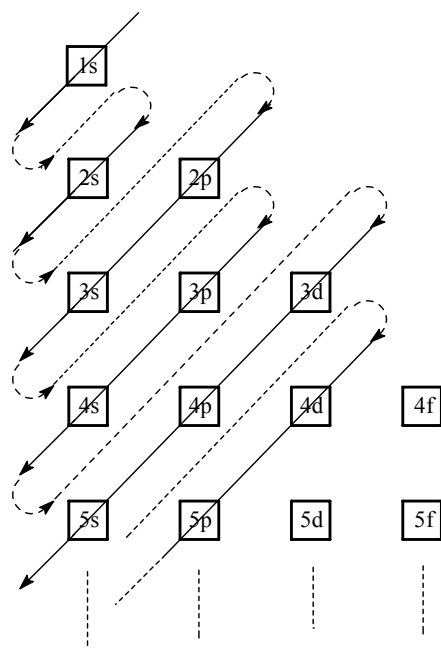


Figura 1.2.5. Seqüência de preenchimento de orbitais

Há ainda a considerar que dentro de um mesmo sub-nível com vários orbitais de mesma energia (por exemplo, no sub-nível 2p, em que há três orbitais com a mesma energia, p_x , p_y e p_z) os elétrons tendem a possuir o mesmo spin e a se localizarem em orbitais diferentes (quando possível) em vez de se *emparelharem* no mesmo orbital (diz-se que dois elétrons estão *emparelhados* quando possuem spins contrários). Isto é conhecido como *regra de Hund*: se tivermos vários orbitais de mesma energia, devemos preenchê-los colocando primeiro um elétron apenas em cada orbital; só depois que todos contiverem um elétron é que começamos a colocar dois em cada orbital.

Evidentemente, se p_x , p_y e p_z têm a mesma energia, tanto faz colocar o primeiro elétron em p_x , p_y ou p_z ; começamos geralmente com p_x apenas pelo desejo natural de manter uma certa ordem nas operações, o que é útil para evitar que a gente se perca em confusões.

O átomo de carbono; orbitais s e p

Como já mencionado, o átomo de carbono tem elétrons apenas nos dois primeiros níveis principais de energia. O primeiro nível tem somente um orbital, 1s, que tem forma esférica.

No segundo nível há um orbital $2s$ e três orbitais $2p$: $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Todos os orbitais s têm forma esférica, sendo maiores (maior raio da esfera) para níveis mais elevados; não têm, entretanto, exatamente a mesma forma quando examinados como um corte porque os orbitais dos níveis superiores têm mais *nós*. Um *nó* é uma região do espaço (pode ser uma superfície, um plano, uma reta, um ponto) onde a probabilidade de encontrar o elétron é nula e onde ocorre *inversão de fase* da onda; maiores detalhes deste aspecto estão fora de nossos objetivos presentes. O estudante deve apenas lembrar-se que orbitais s são todos esféricos quando vistos “por fora”, e têm maior tamanho para níveis mais altos de energia (maior valor de n).

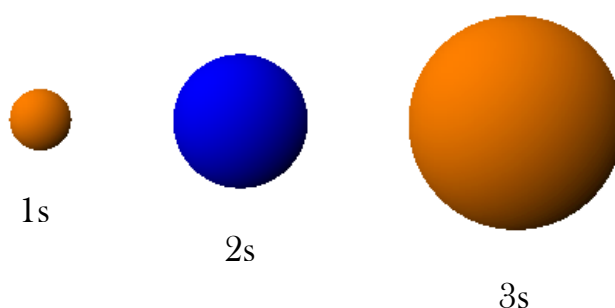


Figura 1.2.6. Orbitais s de camadas diferentes

Já os orbitais $2p$ têm forma de haltere, com dois lobos situados de lados opostos do núcleo do átomo, cada um deles tendo a forma exata da imagem no espelho do outro. O plano que passa pelo centro do núcleo do átomo em posição perpendicular ao eixo do orbital $2p$ (o mesmo plano que seria o espelho referido acima) é um *plano nodal*, onde a probabilidade de encontrar o elétron é nula, e onde ocorre a inversão de fase da onda.

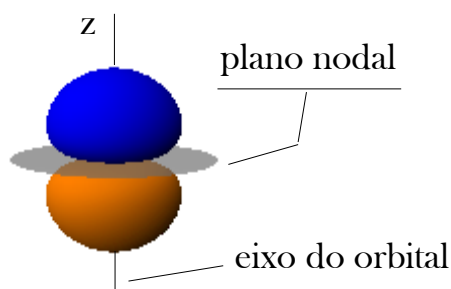


Figura 1.2.7. Orbital $2p$ mostrando as regiões em que a onda tem fase positiva (azul) e negativa (laranja)

Os orbitais $2p$ têm simetria cilíndrica em relação ao seu eixo (que passa pelo centro do núcleo do átomo), o que significa que passando-se um plano perpendicular ao eixo (e, portanto, paralelo ao plano nodal) por qualquer ponto do eixo, o corte do orbital neste plano tem forma circular.

Há dois aspectos muito importantes que o estudante deve considerar cuidadosamente para evitar dúvidas muito comuns: primeiro, que a orientação do orbital $2p$ como mostrado na figura acima é absolutamente arbitrária; é claro que em um conjunto de átomos existem orbitais $2p$ com todas as orientações possíveis, com fases positivas acima, abaixo, à direita, à esquerda, etc.; segundo, que essa história de fase positiva e negativa é apenas o sinal da função de onda, Ψ , e **não tem nada a ver com**

cargas elétricas! Como os elétrons têm carga elétrica negativa, **ambos** os lobos do orbital 2p são negativos quando falamos de cargas elétricas.

Semelhantemente ao que acontece com os orbitais s, os orbitais p de camadas diferentes também têm tamanhos bem diferentes, aumentando com o valor de n .

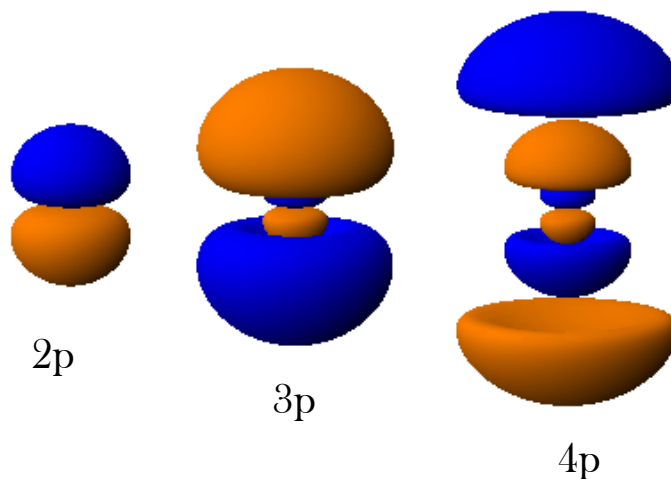


Figura 1.2.8. Orbitais p de camadas diferentes

No caso dos orbitais p, porém, a diferença de forma e o aumento do número de inversões de fase conforme n aumenta são bem mais visíveis.

Na química orgânica essa questão de fase tem importância apenas para algumas reações, como as reações eletrocíclicas, por exemplo. Por isso, na maior parte deste texto vamos ignorar este aspecto, porque complica demais o raciocínio e os desenhos, sem realmente contribuir muito para a compreensão.

Uma outra dúvida que o estudante geralmente apresenta é sobre a forma “exata” dos orbitais 2p. É comum que textos diferentes apresentem orbitais 2p de formatos bem diversos. Não há razão para aflições, porque os aspectos realmente importantes (aqueles mencionados acima, como o fato de um lobo ser a imagem no espelho do outro, o fato de o orbital ter simetria cilíndrica em relação ao seu eixo, etc.) são respeitados por todas as representações. Uma das razões para as diferenças é que a forma da superfície usada para representar o orbital depende fortemente do valor escolhido para Ψ^2 . Como já explicado, as superfícies desenhadas nessas representações são formadas pelo conjunto de pontos em que a probabilidade de encontrar o elétron é a mesma; essa probabilidade tem estreita relação com o valor de Ψ^2 , então dá na mesma dizer que a superfície representa o conjunto de pontos em que Ψ^2 tem o mesmo valor. A questão é: qual valor? Alguns autores podem escolher um valor e outros autores podem escolher outro, resultando em desenhos bem diferentes, como você pode verificar na figura abaixo, que na verdade é um corte no plano zx ou zy.

A equação usada para calcular o valor de Ψ que foi utilizado para traçar esse gráfico é:

$$\Psi_{2,1,0} = \frac{-1}{4\sqrt{2\pi r_0^5}} \cdot \cos\theta \cdot r \cdot \exp\left(\frac{-r}{2r_0}\right)$$

Os valores de r e r_0 foram expressos em Angstroms (r_0 é o raio da primeira órbita de Bohr, 0,529177249 Å).

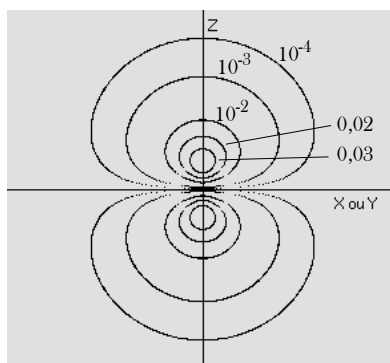


Figura 1.2.9. Vários aspectos possíveis para um orbital 2p, dependendo do valor de Ψ^2 que se escolha

Em três dimensões, o orbital 2p pode apresentar os seguintes aspectos, correspondentes ao gráfico acima:

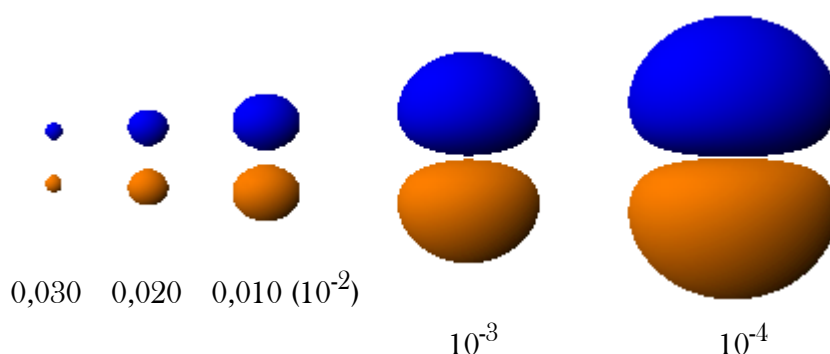
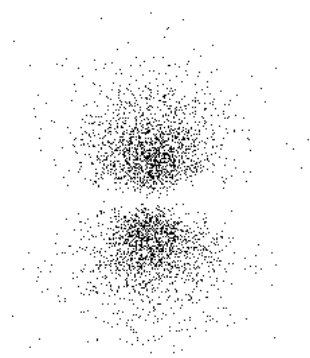
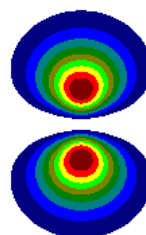


Figura 1.2.10. Figuras em três dimensões do mesmo orbital 2p, variando o valor de Ψ^2

Outras representações do orbital 2p, que podem ajudá-lo a formular em sua mente a sua própria visualização, são apresentadas nas figuras a seguir.



Representação de orbital 2p através de densidade de pontos



Representação de orbital 2p através de código de cor para intensidade

Figura 1.2.11. Outras representações de orbital 2p

Finalmente, um gráfico tridimensional de Ψ^2 também pode ajudá-lo a compreender o assunto. Estude a figura 1.2.12 para relembrar ou aprender sobre coordenadas esféricas (as letras que são usadas, seu significado, seus limites, etc.). Depois

dirija-se ao gráfico de Ψ^2 dado na figura 1.2.13. Estude-o cuidadosamente, que você certamente achará compensador.

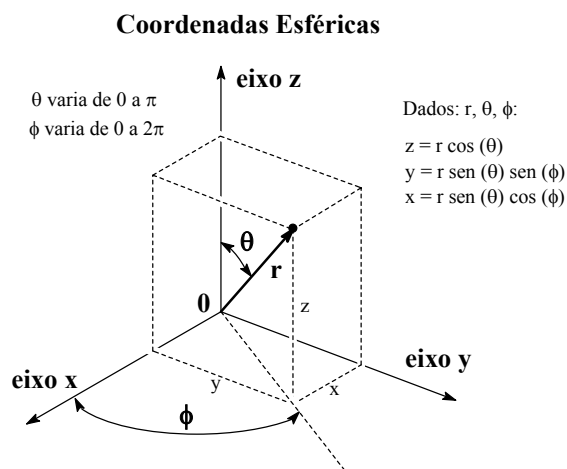


Figura 1.2.12. Coordenadas esféricas

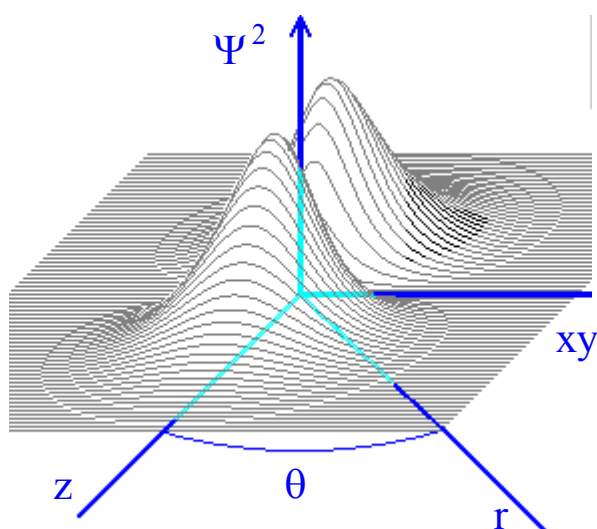


Figura 1.2.13. Representação de orbital 2p através de gráfico tridimensional de Ψ^2

Em boa parte deste texto usaremos as representações de orbitais 2p que são normalmente utilizadas por programas de computador apropriados para escrever fórmulas estruturais, como na figura a seguir que mostra os três orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do carbono.

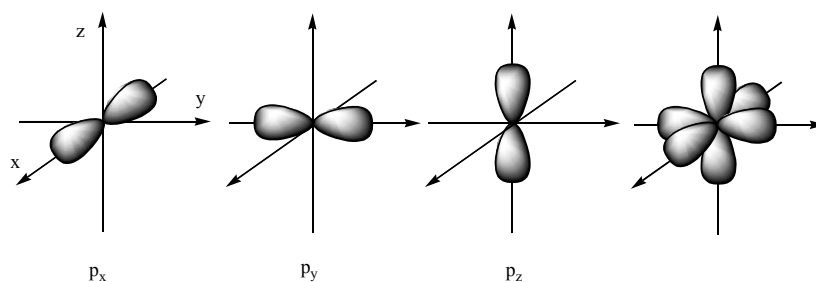


Figura 1.2.14. Representação simplificada dos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$

Compare com a figura a seguir, que consiste essencialmente no mesmo desenho, feito agora com orbitais “reais” ($\Psi^2 = 10^{-2,72} = 1,9 \times 10^{-3}$). Assim você compreenderá que há certa conveniência em usar as representações simplificadas, que são incorretas, mas: (a) respeitam os pontos mais importantes, como a simetria; (b) são muito mais fáceis de desenhar, inclusive pela disponibilidade de programas de computador convenientes; e (c) resultam em figuras que podem ser compreendidas com muito mais facilidade.

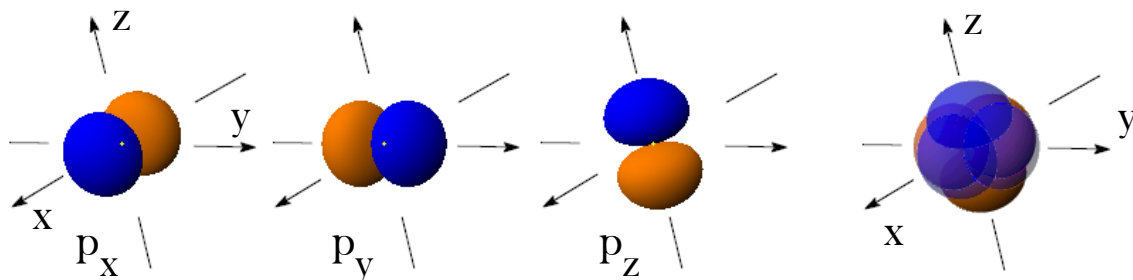


Figura 1.2.15. Orbitais “reais” $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, para comparação

Por outro lado, as representações simplificadas também têm seus senões; veja, por exemplo, como você percebe facilmente neste último desenho que o conjunto dos três orbitais $2p$ forma uma verdadeira esfera de elétrons em torno do núcleo; isto não é tão fácil de perceber na representação simplificada.

A seguir, a mesma representação anterior mas utilizando um valor de Ψ^2 maior ($10^{-1,7} = 0,020$), para você comparar. A figura com os três orbitais fica agora bem menos congestionada, mas como os lobos dos orbitais ficam um pouco longe do centro, temos também um pouco de dificuldade para compreender as figuras.

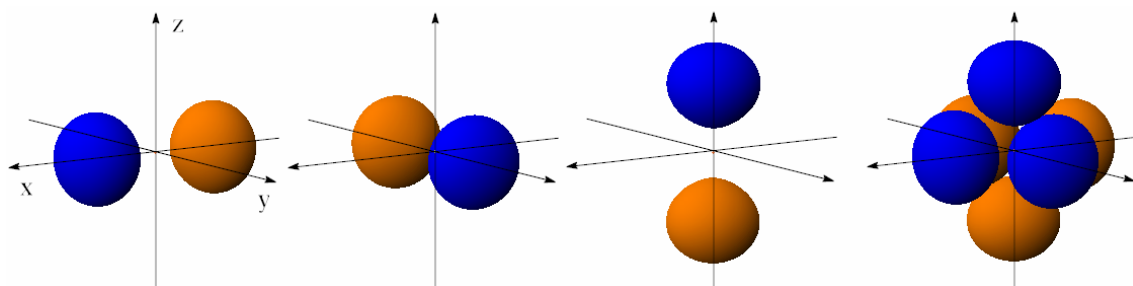


Figura 1.2.16. Orbitais “reais” $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, com maior valor de Ψ^2

Ligação química

O estudante já deve ter bastante conhecimento prévio sobre ligações químicas, mas sempre cabe renovar auto-questionamentos como: por quê os átomos se combinam uns com os outros para formar substâncias compostas? Qual é a natureza da ligação química, ou seja, da ligação entre os átomos combinados?

As respostas podem ser dadas em vários níveis e sob vários aspectos diferentes, por isso é bom sempre refazer as perguntas.

Um aspecto que geralmente nos traz satisfação com as respostas diz respeito à relação entre energia e espontaneidade. Na natureza há processos que se desenvolvem *espontaneamente* e outros que só ocorrem se forem *forçados*. Tome como exemplo um giz que, se abandonado no espaço na altura da cintura de uma pessoa, certamente cai ao chão (evolui espontaneamente do estado de maior energia potencial

para o estado de menor energia potencial); “sabemos” que isso acontece, porque é o que concluímos de nossa longa experiência anterior (observe que se uma criança tivesse nascido e sido criada no interior de uma nave espacial em órbita em torno da Terra, ela poderia achar esse comportamento do giz muito estranho!). O fenômeno contrário nunca ocorre espontaneamente (o giz não sai do chão para subir até a altura da cintura de uma pessoa) mas ocorre apenas quando forçado (alguém pega o giz e o levanta, ou um vento muito forte ou um jato de água, etc., forcem o giz para cima). A experiência mostra que podemos generalizar bastante essas conclusões: os sistemas da mais variada natureza tendem a evoluir espontaneamente para o estado de menor energia potencial (a rigor deveríamos considerar também a entropia, mas vamos simplificar deixando este aspecto de lado por ora). Dentro desta ótica, parece natural concluir que as ligações químicas se formam porque os átomos ligados têm energia potencial menor do que os átomos separados, não? E de fato, isto é o que mostram os dados experimentais.

E como é essa ligação química? O que acontece com os átomos que se ligam? Agora a questão se complica extraordinariamente, sem respostas simples e generalizadas. De geral podemos apenas dizer que os dados indicam que, ao se combinarem, os átomos fazem algum tipo de troca ou compartilhamento dos elétrons que estão em suas camadas *externas*.

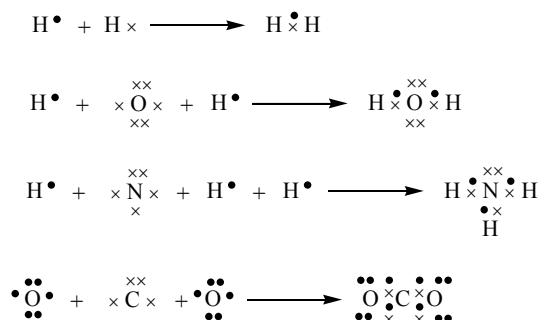
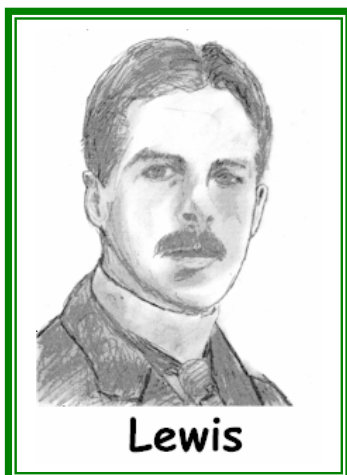
Sabemos que os gases nobres são muito pouco reativos, não se combinam com facilidade com nenhum outro elemento e nem entre si. Isto indica, naturalmente, que os átomos de gases nobres têm energia potencial muito baixa, e parece razoável concluir que outros átomos podem apresentar tendência a perder ou adquirir elétrons para ficar com configuração semelhante à dos gases nobres. Este raciocínio conduziu à formulação de teorias como a do *octeto*: os átomos apresentariam tendência a ficar com oito elétrons em sua última camada, porque essa é a configuração dos gases nobres ($ns^2 np^6$) (com exceção do hélio, que só pode ter dois elétrons porque sua última camada é a primeira, $n = 1$; a exceção deve ser estendida aos elementos de menor número atômico como H, Li, Be).

Essa teoria funciona muito bem para explicar a ligação entre átomos de elementos da extrema esquerda da tabela periódica (os metais alcalinos) com átomos de elementos situados bem à direita (os halogênios): os átomos de metais alcalinos têm 1 elétron em sua última camada; se *doarem* esse elétron, adquirem configuração semelhante à de um gás nobre (mas não idêntica, porque o núcleo mantém seu número de prótons, e a entidade assim formada apresentará uma carga líquida positiva, constituindo um *íon positivo*, ou *cátion*); os átomos dos halogênios têm 7 elétrons em sua última camada; se receberem 1 elétron, formam um *íon negativo* (*ânion*) com configuração eletrônica de gás nobre. A ligação assim formada é chamada *ligação iônica*; os íons positivos ficam *ligados* aos íons negativos por forte atração eletrostática. Fica fácil também aqui entender o conceito de *valência* ao compararmos metais alcalinos (1 elétron na última camada) com metais alcalino-terrosos (2 elétrons na última camada).

Medite sobre a seguinte questão: Por quê não nos preocupamos em considerar acima a possibilidade de um átomo de halogênio ceder 7 elétrons a um átomo de metal alcalino?

Ao considerarmos elementos localizados mais para a parte central da tabela periódica, já não fica mais tão fácil aplicar essa teoria. Em primeiro lugar, há muitas ligações que não são iônicas; mesmo compostos simples como o clorato de sódio (NaClO_3) contêm ligações iônicas e ligações não iônicas, que temos que explicar de forma mais elaborada.

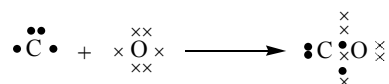
Para explicar a existência de ligações não iônicas, imaginou-se que existiria um outro tipo de ligação, chamada de *covalente*: os átomos não cederiam seus elétrons de forma definitiva para outros átomos, mas ao invés disso, *compartilhariam* elétrons, que seriam então contados para ambos os átomos na formação dos octetos eletrônicos. Alguns exemplos são dados a seguir na forma de estruturas de Lewis⁵ (representando os elétrons das camadas externas dos átomos por pontos ou pequenos “x”).



Esquema 1.2.1. Estruturas de Lewis

Os dois elétrons que estão representados *entre* os dois átomos constituem uma ligação covalente (no caso do CO₂ há dois pares de elétrons entre o carbono e cada oxigênio, constituindo duas ligações covalentes de cada lado do carbono); os dois elétrons seriam compartilhados pelos dois átomos, e devem ser contados para os dois átomos na verificação se ficam com oito (ou dois, no caso do hidrogênio) elétrons na última camada.

Uma ligação covalente é sempre formada por dois elétrons (há algumas exceções, mas são realmente exceções pouco numerosas e não nos interessam neste curso), e geralmente os elétrons provêm um de cada átomo. Mas existe também o caso em que ambos os elétrons vêm do mesmo átomo: a ligação então é chamada de *dativa*⁶.



Esquema 1.2.2. Exemplo de ligação dativa

A representação de Lewis através de pontos e/ou cruces (em inglês, *Lewis dot structures*), útil por nos permitir visualizar todos os elétrons da última camada de todos os átomos envolvidos, é no entanto bastante incômoda para escrever, e atualmente é muito pouco utilizada. Prefere-se, em geral, representar cada par de elétrons de uma ligação covalente por um pequeno traço unindo os dois átomos (**lembre-se bem disso: cada traço representa dois elétrons**); a ligação *dativa* é, neste sistema, representada por uma seta partindo do átomo que doou os dois elétrons e apontando para o átomo que os recebeu (para compartilhar, evidentemente).

⁵ Gilbert Newton Lewis, 1875 – 1946, cientista norte-americano que formulou a regra do octeto (a regra do octeto foi também formulada, ao mesmo tempo e independentemente, pelo físico alemão Walther Kossel, 1875-1956), o conceito de ligação por compartilhamento de pares de elétrons, uma definição de ácidos e bases, etc. Fumava charutos enormes.

⁶ É usado também o nome *ligação coordenada*. Existe alguma confusão na literatura sobre o uso desses termos, principalmente quando consideramos também os termos em inglês. Ao ler um texto, o estudante deve ficar atento para ver se os termos não estão sendo usados com significado diferente do que ele está pensando.

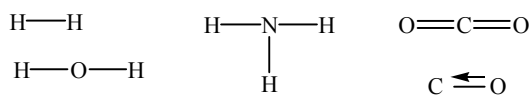


Figura 1.2.17. Fórmula estruturais com traços para simbolizar ligações covalentes

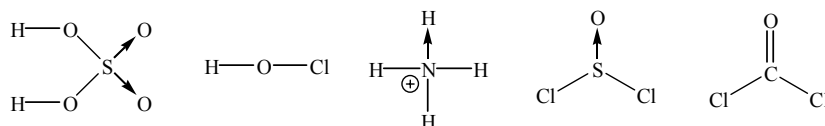
Em muitos casos é considerado importante representar também os *pares* de elétrons que não estão participando das ligações; utiliza-se um traço ou dois pontos para representar um par de elétrons.



Figura 1.2.18. Representação de pares de elétrons não ligados

Essas estruturas com traços são às vezes também chamadas de estruturas de Lewis. Sem pretender tirar o mérito de quem quer que seja, vamos evitar fazer isso por considerar que pode trazer confusão. Neste texto chamaremos de estruturas de Lewis apenas aquelas com pontos e cruzes; estruturas com traços serão chamadas de fórmulas estruturais.

Problema 1.2.1: Faça as estruturas de Lewis correspondentes às seguintes fórmulas estruturais:



Observação: o íon amônio é formado por doação do par de elétrons do nitrogênio da amônia (:NH_3) a um íon de hidrogênio, H^+ ; esta é, portanto, uma ligação dativa. No entanto, uma vez formada a ligação, as quatro ligações N – H se tornam absolutamente iguais: não há maneira de dizer *qual* das quatro é a dativa, mas é claro que três são covalentes e uma é dativa. O mesmo ocorre em outros compostos; os elétrons são todos iguais, por isso é normal que não possamos dizer, depois de formadas as ligações, *qual delas* foi feita com este ou com aquele elétron. Como veremos adiante, porém, há casos em que os elétrons ocupam orbitais de naturezas diferentes; aí, sim, às vezes podemos dizer qual é qual.

Problema 1.2.2: Faça as fórmulas estruturais e de Lewis para os seguintes compostos: H_2SO_3 , HNO_2 , HClO_2 , H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 , SO_2 , SO_3 .

Essa regra do octeto, se bem que é muito útil e aplicável na maioria dos casos, tem suas limitações frente a algumas exceções. Tente fazer as fórmulas estruturais de algumas substâncias bem simples como PCl_5 , ICl_3 , NO , NO_2 , BeCl_2 , BF_3 e você verá que não se pode explicar a formação desses compostos com base na regra do octeto. Além disso são conhecidos, hoje, compostos de gases nobres, como XeF_4 , que evidentemente não podem seguir a regra do octeto.

Orbitais moleculares

Podemos ampliar bastante a nossa compreensão da ligação química ao considerar a teoria dos *orbitais moleculares*, segundo a qual os orbitais de dois átomos podem se combinar para formar um outro orbital que envolveria, de alguma forma, os núcleos dos dois átomos, e seria então um orbital molecular. Este orbital molecular poderia (como um orbital atômico) alojar dois elétrons e constituiria, então, a ligação química entre os dois átomos.

E como seria essa tal combinação de orbitais? Fica mais fácil começar examinando um exemplo bem simples, o do átomo de hidrogênio, que tem apenas um

elétron em um orbital 1s. Imagine dois átomos de hidrogênio se aproximando um do outro, e lembre-se do princípio de exclusão de Pauli. Se os dois elétrons tiverem spins opostos, eles podem ocupar o mesmo orbital. Não é difícil imaginar que, à medida que os dois átomos se aproximam, cada núcleo passa a influenciar também o orbital do outro átomo, atraindo o seu elétron; pode então ser formada uma nova região do espaço, com influência de ambos os núcleos, constituindo um novo orbital que pode alojar os dois elétrons. É fácil também admitir que a energia potencial dos elétrons neste novo orbital é menor do que a soma das energias dos dois nos antigos orbitais atômicos, pois cada elétron é atraído agora por *ambos* os núcleos. A *molécula* se formaria, então, espontaneamente, e permaneceria assim porque, para ela se dissociar, teria que ir para um nível mais alto de energia potencial.



Figura 1.2.19. Formação da ligação H-H orbital σ

O orbital molecular assim formado é chamado de orbital σ (sigma). Observe que este orbital apresenta simetria cilíndrica em relação ao eixo que passa pelo centro dos dois núcleos dos átomos (chamado eixo da ligação). É costume também dizer que a *ligação* formada é uma ligação σ .

Como você já deve ter entendido, descrevemos os orbitais atômicos através das funções de onda, Ψ . A descrição dos orbitais moleculares se faz através de combinação dos orbitais atômicos, um método geralmente referido como *combinação linear de orbitais atômicos*. É muito útil, porém, lembrar que em inglês se usa a abreviatura LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

A combinação de dois orbitais atômicos sempre produz dois outros orbitais: um *ligante* e outro *antiligante*. Isto é mais difícil de compreender porque requer que tomemos em consideração a *fase*, ou seja, requer um raciocínio em termos de *onda*. Quando duas ondas de mesma amplitude (de som, de luz, etc.) *interferem* uma com a outra (atingem simultaneamente o mesmo ponto, por exemplo) podem produzir interferência *construtiva* (quando estão *em fase*, a amplitude da onda resultante é o dobro da amplitude de cada uma) ou *destrutiva* (quando as ondas têm *fases opostas*, a amplitude resultante é nula). Semelhantemente, combinação de orbitais de mesma fase leva a uma interferência construtiva e forma um orbital *ligante*; combinação de orbitais fora de fase resulta em interferência destrutiva, diminuindo a densidade de probabilidade entre os dois núcleos, e levando à formação do orbital *antiligante*, que tem energia mais alta do que os orbitais atômicos originais.

No caso de dois orbitais 1s (os orbitais 1s têm apenas um nó no infinito), temos (pequenos círculos indicam as posições dos núcleos nas figuras a seguir para que você possa compreendê-las melhor):

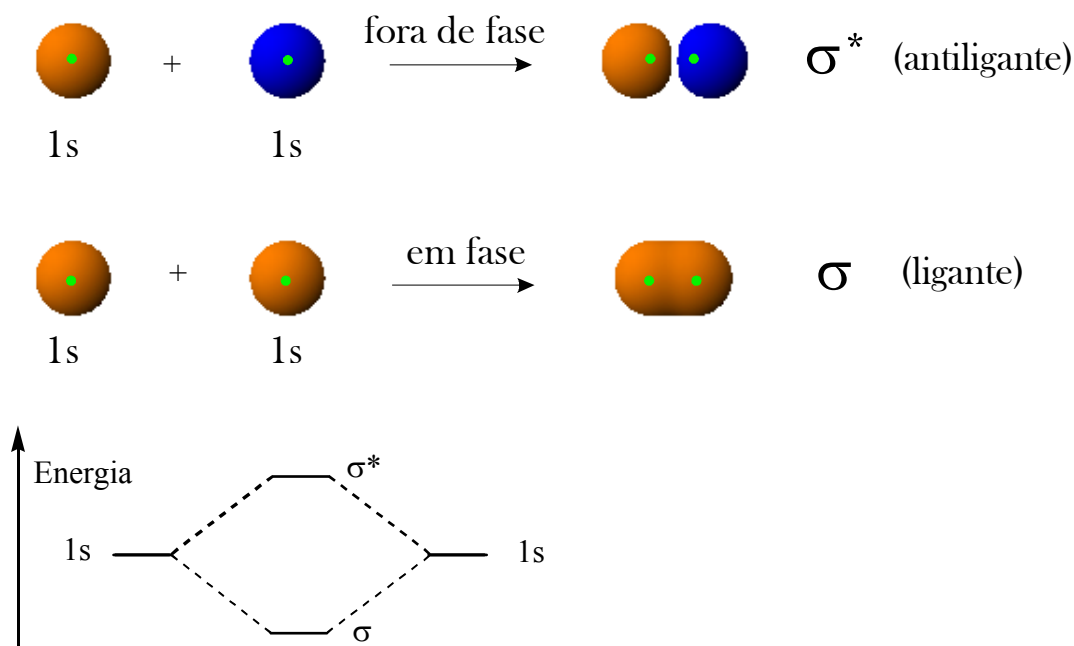


Figura 1.2.20. Formação de orbitais moleculares σ ligante e antiligante por combinação de orbitais $1s$

Orbitais $2s$ interagem de maneira absolutamente semelhante, formando orbitais σ e σ^* (é também utilizada uma notação em que se acrescentam índices indicando os orbitais atômicos dos quais foram formados os orbitais moleculares, como σ_{1s} e σ_{1s}^* , σ_{2s} e σ_{2s}^*), com a diferença de que estes (σ_{2s} e σ_{2s}^*) são maiores e correspondem a um nível de energia mais alto (do que σ_{1s} e σ_{1s}^*).

Orbitais $2p$ podem interagir de duas maneiras diferentes: alinhados e em paralelo. Quando estão alinhados, os orbitais moleculares resultantes apresentam o mesmo tipo de simetria cilíndrica (em relação ao eixo da ligação) que os resultantes de orbitais $1s$ e $2s$, por isso recebem também denominação de σ .

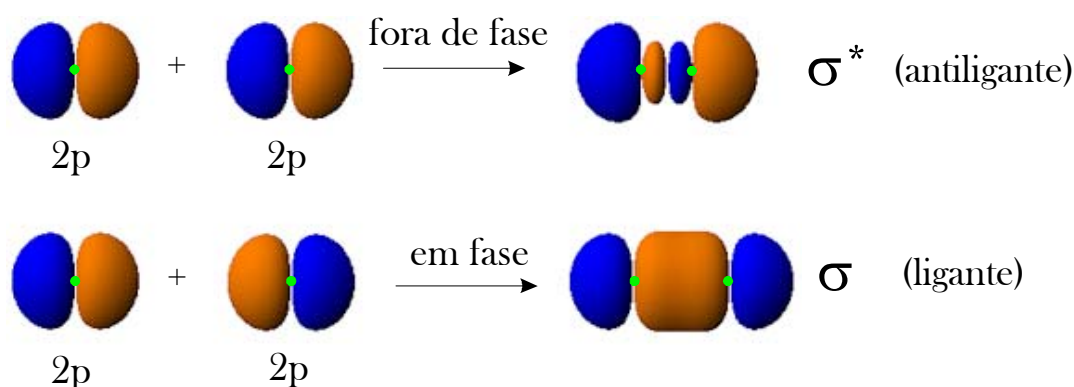


Figura 1.2.21. Formação de orbitais moleculares σ ligante e antiligante por combinação de orbitais $2p$ alinhados

Quando os orbitais $2p$ interagem em paralelo, formam orbitais moleculares bem diferentes, que não têm mais simetria cilíndrica em relação ao eixo da ligação. São agora denominados orbitais π .

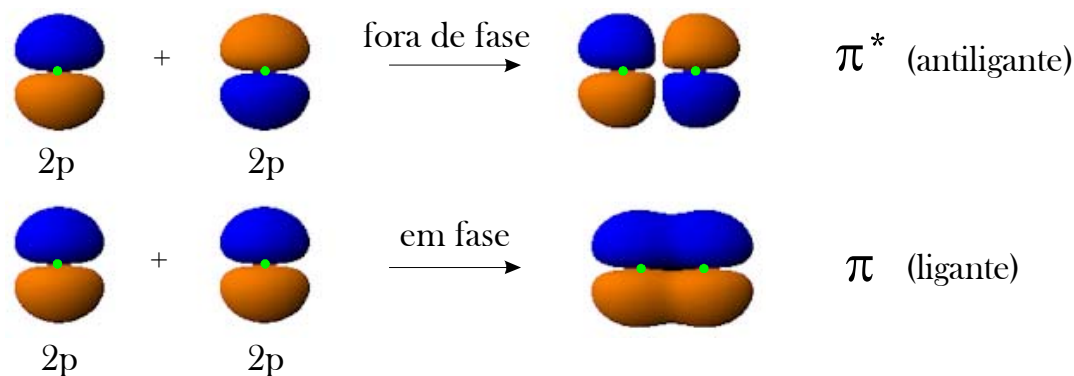


Figura 1.2.22. Formação de orbitais moleculares π ligante e antiligante por combinação de orbitais 2p paralelos

Há mais um tipo de orbital molecular que apresenta grande interesse em química orgânica, que é aquele formado pela combinação de um orbital 2p com um orbital s (1s ou 2s).

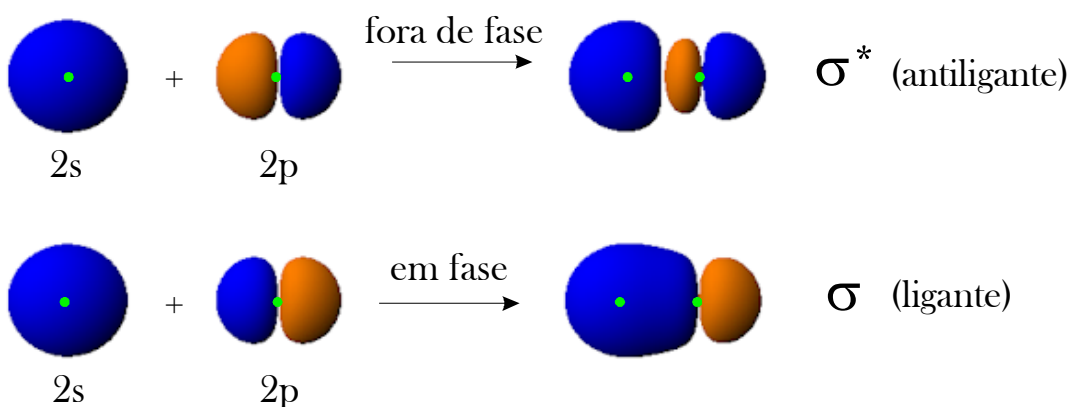


Figura 1.2.23. Formação de orbitais moleculares σ ligante e antiligante por combinação de orbital 2p com orbital 2s

Naturalmente você compreendeu que em níveis superiores os orbitais também podem se combinar, e os orbitais moleculares possíveis constituem um conjunto muito mais complexo, não só pela introdução de outros tipos de orbitais atômicos (d e f), mas também pelo aumento do número de inversões de fase em cada orbital.

Temos agora que fazer algumas reflexões para digerir tudo isso e saber como utilizar este conhecimento.

1. Em primeiro lugar, devemos compreender o orbital como uma *região do espaço* com certas propriedades criadas pela presença do núcleo (ou dos núcleos, no caso de orbitais moleculares), onde podem se alojar 1 ou 2 elétrons. Onde há núcleos há orbitais, independentemente de haver ou não elétrons neles. Pense em *orbital vazio* de forma semelhante à que você pensa em “zero”; parecem ser apenas “coisas nenhuma” mas têm importante significado. Raciocinando assim você compreenderá melhor por qual razão estivemos dedicando tanto tempo a falar de orbitais antiligantes. À primeira vista parece um esforço inútil, pois se o orbital antiligante tem energia mais alta do que os orbitais atômicos, se dois átomos de hidrogênio se aproximam com elétrons fora de fase, simplesmente não ocorrerá formação da ligação, não é? Acontece que quando os átomos se aproximam, formam-se simultaneamente os dois

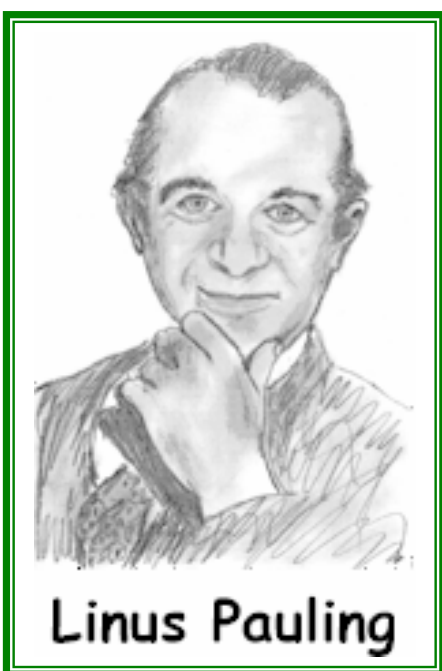
orbitais, o ligante e o antiligante; se os elétrons tiverem spins e fases apropriados, eles se alojarão no orbital ligante e o orbital antiligante ficará vazio, *mas ele está lá!* Se agora atingirmos essa molécula de hidrogênio com uma onda eletromagnética de frequência tal que seu fóton ($h\nu$) tenha energia igual à *diferença* de energia entre os orbitais ligante e antiligante, um elétron poderá absorver esse fóton e “pular” para o orbital antiligante; depois ele poderá retornar para o orbital ligante emitindo energia na forma de fóton ou como calor. Assim você vê que a existência do orbital antiligante não é mera ficção ou delírio, mas algo real que explica certas propriedades da matéria, como a absorção de energia radiante.

2. Orbitais moleculares são formados por combinação de todos os orbitais dos átomos envolvidos. Da mesma forma, em moléculas com vários átomos os orbitais moleculares são influenciados por todos os átomos (a simples troca de um átomo por outro afeta *todos* os orbitais moleculares da molécula inteira). Essas considerações conduzem a extrema complexidade. Neste curso estaremos examinando apenas os orbitais moleculares formados por elétrons da camada de valência, e em moléculas poliatômicas estaremos em geral estudando apenas orbitais localizados, exceto quando a interação com outros orbitais for muito forte. Isto conduz a grande simplificação do raciocínio.
3. Os cálculos com funções de onda são muito complexos e laboriosos. Para uso corrente precisamos extrair algumas *regras* que nos permitam fazer raciocínios aproximados de forma mais rápida. Aqui estão algumas regras importantes:
 - a) Orbitais moleculares seguem o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund da mesma forma que os atômicos.
 - b) Podemos encarar os orbitais ligantes como o resultado de uma *superposição* (em inglês, overlap) dos orbitais atômicos (com fases apropriadas, como você viu); quanto maior a superposição possível, “mais forte” será a ligação formada (isto é, maior será a diferença de energia entre o orbital molecular ligante e os orbitais atômicos originais). Ao pensar na superposição *possível*, lembre-se que os átomos não podem se aproximar além de um certo ponto, pois fica muito forte a repulsão entre os núcleos e entre os elétrons das camadas internas. Considerando isto, volte a examinar as figuras anteriores e procure concluir qual a ligação mais forte entre orbitais 2p: quando estão alinhados (ligação σ) ou quando estão paralelos (ligação π)?
 - c) Somente orbitais que não tenham diferença muito grande de energia podem produzir interação significativa.
4. Volte a examinar as figuras que mostram formação de orbitais ligantes e antiligantes a partir de orbitais 2p. Você já deve ter percebido que basta girar um dos “átomos” de 180° para que os orbitais que estavam fora de fase fiquem em fase, não? Um pouco acima já explicamos que os orbitais ligantes e antiligantes formam-se simultaneamente independentemente da fase real dos elétrons, ou mesmo da presença deles. O que queremos ver agora é qual a importância de considerar esses aspectos para compreender uma reação química. Quando falamos de reação entre átomos ou entre moléculas

independentes, que podem se aproximar de todos os ângulos e maneiras possíveis, isto não é realmente muito importante. As moléculas podem girar sobre seus próprios eixos, os elétrons podem ter spins e fases alterados, de modo que os requisitos para que ocorra a reação podem sempre ser preenchidos. Considerações sobre essas questões de fase poderiam no máximo explicar alguma alteração de velocidade. No entanto, **quando os átomos que vão reagir fazem parte da mesma molécula**, a coisa pode mudar de figura: as fases dos orbitais que vão interagir podem ser determinadas por um conjunto de orbitais que existem na mesma molécula, e a rotação restrita pode não permitir que os orbitais que vão interagir mudem muito de posição; nessas circunstâncias as fases podem explicar a diferença entre uma substância que reage muito bem e outra substância, que pode nos parecer muito semelhante, mas que não reage de modo algum. Outro caso é **quando duas moléculas reagem ligando-se simultaneamente por dois pontos**: as fases dos vários orbitais podem favorecer ou não a ocorrência da reação.

Hibridização⁷

A teoria da hibridização foi inicialmente proposta por Linus Pauling⁸ para explicar a geometria dos compostos orgânicos. Acabou se tornando uma teoria extremamente valiosa e importante porque explica simultaneamente a geometria e a valência (que, por outras teorias, seria considerada anômala) não só do carbono e seus compostos, mas também dos outros elementos.

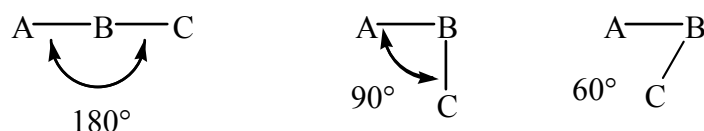


Quando pensamos em como os átomos que constituem uma molécula estão dispostos no espaço uns em relação aos outros (o que estivemos chamando acima de *geometria* da molécula), percebemos que:

1. Se tivermos apenas **dois** átomos, consideramos apenas a *distância* entre eles (distância entre os centros dos núcleos).
2. Se tivermos **três** átomos, temos que considerar ainda o *ângulo* formado pelos eixos das duas ligações (os eixos são as retas que passam pelo centro dos dois núcleos);

⁷ Também chamada “hibridação”; há um certo desacordo entre autores sobre qual seria a forma mais correta.

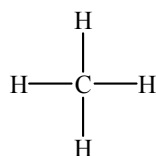
⁸ Linus Carl Pauling, 1901-1994, notável químico norte-americano, ganhou duas vezes o prêmio Nobel: de química em 1954 e da Paz em 1962, por sua postura de combater as armas atômicas devido aos perigos da radiação. Uma frase de sua autoria lhe dará uma idéia dos problemas que cientistas humanitários podem enfrentar: “A couple of days after my talk, there was a man in my office from the FBI saying – Who told you how much plutonium there is in an atomic bomb? And I said –Nobody told me. I figured it out.”

**Figura 1.2.24. Ângulos de ligação**

Com vários átomos temos várias possibilidades, que examinaremos aos poucos, ao invés de procurar esgotar o assunto agora.

É muito importante que o estudante compreenda que a geometria de muitas moléculas já era conhecida antes que houvessem explicações para tal. Podemos determinar a geometria *experimentalmente* (analisando a difração de raios-X em um cristal, por exemplo) ou *dedutivamente* (obviamente, com deduções apoiadas em fatos experimentais!). Para dar apenas um exemplo de como se pode deduzir a geometria de uma molécula, tomemos o caso do metano, CH_4 .

1. A fórmula molecular, CH_4 , pode ser determinada por análise química e determinação da massa molecular como você verá mais adiante.
2. Sendo o carbono tetravalente (conclusão que se tira do estudo de inúmeros compostos de carbono) e o hidrogênio monovalente, a fórmula estrutural deve ser com o átomo de carbono no centro, ligado aos quatro hidrogênios, alguma coisa do tipo:

**Figura 1.2.25. Sugestão inicial para a estrutura do metano**

3. Concluimos que os quatro hidrogênios do metano são equivalentes (têm o mesmo comprimento de ligação, etc.) porque qualquer tipo de transformação direta ou indireta do metano que resulte em um produto mono-substituído (CH_3X , sendo X qualquer átomo ou grupo de átomos), encontramos sempre que só existe um produto com a fórmula correspondente (só há um CH_3Cl , só um CH_3Br , só um CH_3OH , só um CH_3NO_2 , etc.). Ao fazer, por exemplo, a cloração do metano, formam-se vários compostos, mas separando e analisando esses compostos cuidadosamente, encontramos apenas um que tem a fórmula CH_3Cl .
4. Se os quatro hidrogênios estão à mesma distância do átomo central, não há muitas possibilidades para a fórmula da molécula; tente você mesmo imaginar algumas dessas possibilidades (uma bastante óbvia seria o carbono no centro de um quadrado, com um hidrogênio em cada vértice).
5. Mas podemos ainda tirar mais conclusões do fato de que também os derivados di-substituídos do metano são únicos (só há um CH_2Cl_2 , só um CH_2Br_2 , só um CH_2ClBr , só um $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, etc.). Este fato elimina qualquer possibilidade de que a fórmula estrutural do metano seja plana; mesmo no

caso mais simétrico, o do quadrado, teríamos que ter dois compostos de fórmula CH_2X_2 .

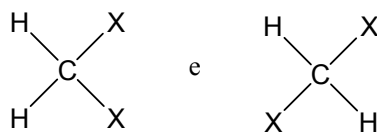


Figura 1.2.26. Duas fórmulas diferentes para CH_2X_2

Chegamos assim de forma muito simples (*simples* para o raciocínio, mas extremamente laboriosa quando se considera o volume de trabalho experimental necessário para dar segurança às conclusões) à conclusão de que a molécula do metano deve ter uma disposição espacial dos átomos que corresponde ao átomo de carbono no centro de um tetraedro, com um hidrogênio em cada vértice, pois essa é a única disposição que explica os dados experimentais relacionados acima.

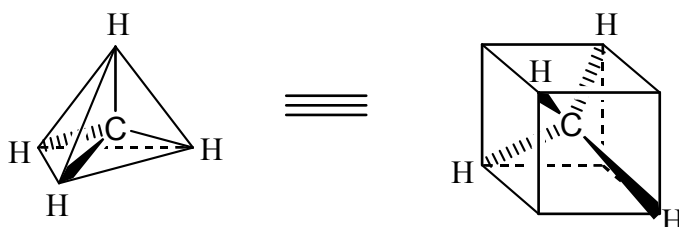


Figura 1.2.27. Fórmula estrutural do metano em três dimensões

Observação: caso você não esteja familiarizado com este tipo de notação, muito útil para representar a disposição espacial dos átomos em moléculas não planares, a *cunha* simboliza que a ligação está saindo para fora do plano do papel, vindo em direção ao leitor; a linha *tracejada* indica que a ligação também está saindo do plano do papel, mas está indo para trás, em direção oposta ao leitor; as linhas cheias normais indicam que as ligações estão no plano do papel.

Quando consideramos o átomo de carbono, que tem os elétrons distribuídos da forma $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ficamos com a impressão de que o carbono deveria ser divalente, formando orbitais moleculares (por exemplo, com átomos de hidrogênio) apenas pelos orbitais $2p_x$ e $2p_y$; o orbital $2s$, já com dois elétrons, não deveria participar, e o resultado seria a molécula CH_2 , com ângulo entre as ligações de 90° . Isto está em flagrante conflito com os dados experimentais.

A proposta da teoria da hibridização é que orbitais do mesmo átomo (e da mesma camada) poderiam se combinar uns com os outros, formando novos orbitais de energia intermediária entre eles, chamados orbitais *híbridos*. À primeira vista há uma contradição aí: se os orbitais híbridos têm energia intermediária entre os orbitais $2s$ e orbitais $2p$, então haveria uma clara desvantagem energética na formação dos orbitais híbridos, pois os elétrons do orbital $2s$ teriam que passar para orbitais de *maior* energia (pense no que acontece com o berílio para formar BeH_2 para se convencer de que não resolve muito pensar na compensação dos elétrons de $2p$ do carbono vindo para orbitais de menor energia). A explicação é que a hibridização compensa porque a formação das ligações (os orbitais moleculares) conduz a maior ganho de energia com orbitais híbridos do que com os orbitais atômicos originais.

Desta maneira, não tem muito sentido pensar em um átomo de carbono hibridizado passeando por aí. A hibridização só deve ocorrer quando as ligações estiverem sendo formadas, devido a conduzir a maior ganho de energia. Se o átomo estiver sozinho, deve manter a sua configuração não hibridizada, que é a mais estável (de menor energia).

Na segunda camada ($n = 2$), que é a que nos interessa mais, a hibridização entre o orbital 2s e os orbitais 2p pode ser:

1. **sp** : orbital s mais um dos orbitais p, produzindo **dois** orbitais sp (o número de orbitais híbridos formados é sempre igual ao número de orbitais atômicos que participam da hibridização). Restam dois orbitais p com a mesma configuração original.
2. **sp^2** : orbital s mais dois orbitais p, formando três orbitais sp^2 . Resta 1 orbital p com a configuração original.
3. **sp^3** : orbital s mais os três orbitais p, formando quatro orbitais sp^3 . Não resta nenhum orbital com a configuração original nesta camada.

Digamos que em um átomo de carbono já se tenha processado a hibridização sp^3 antes dele se ligar. Formaram-se 4 orbitais sp^3 (os orbitais sp , sp^2 ou sp^3 parecem-se com orbitais p que tivessem um de seus lobos aumentado de volume e o outro diminuído) de mesma energia (usa-se o termo *degenerado* para orbitais ou quaisquer outros sistemas quantificados que tenham a mesma energia, mas números quânticos diferentes); os quatro elétrons da última camada do átomo de carbono devem, então, ser distribuídos 1 para cada orbital, de acordo com a regra de Hund. Fica claro agora que cada um desses orbitais pode formar um orbital molecular com um átomo de hidrogênio, ficando assim esclarecida a tetravalência do carbono.

Quanto à *aparência* ou *forma* dos orbitais híbridos, voltamos a ter problemas bem semelhantes àqueles já mencionados para os orbitais p: o formato real, mostrado na figura a seguir, é muito volumoso e produz figuras de difícil compreensão quando temos que desenhar vários orbitais. Note que o núcleo fica no interior do lobo pequeno. O lobo grande é o lobo “ativo” (o que faz ligações); o lobo pequeno fica muito perto do núcleo para participar de ligações normalmente.

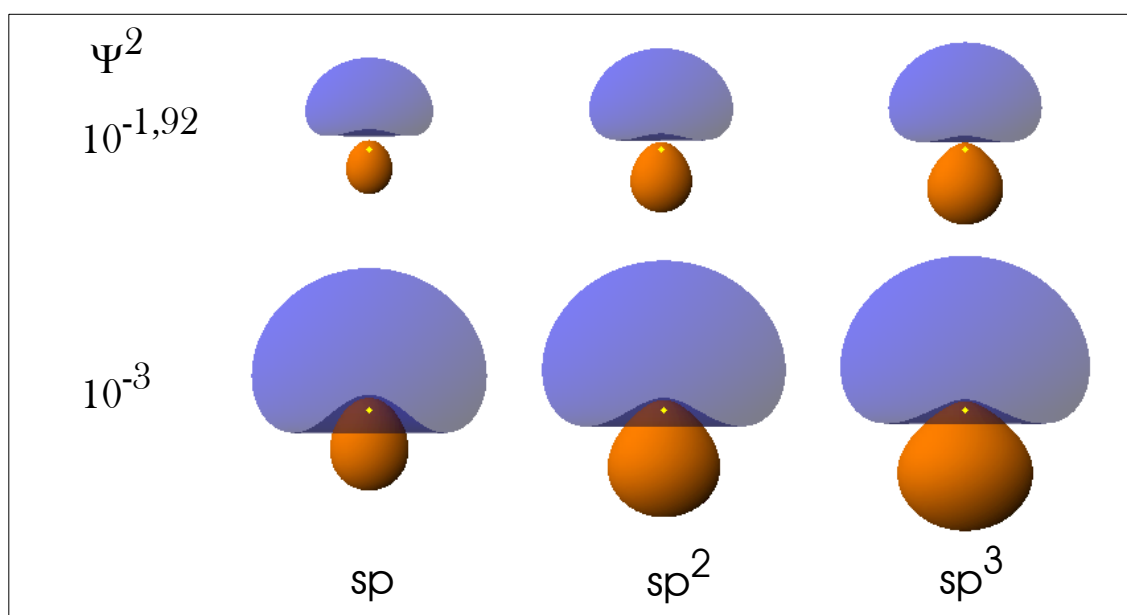


Figura 1.2.28. Orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 , com dois valores de Ψ^2 .

Em representações super-simplificadas, ignoramos as diferenças entre sp , sp^2 e sp^3 , e usamos apenas um símbolo para os três, como mostrado a seguir. Note que a representação mais simplificada nem sequer mostra o lobo pequeno.



Figura 1.2.29. Representações simplificadas de orbitais sp^3 , sp^2 ou sp

Para decidir sobre a orientação no espaço desses orbitais sp^3 , façamos as seguintes considerações. Parece razoável imaginar que o núcleo, muito pequeno e podendo ainda girar sobre seu próprio eixo, exerça forças (de atração sobre os elétrons) com simetria esférica, isto é, iguais em todas as direções e variando apenas com a distância. Desta forma, a orientação no espaço de orbitais do tipo p ou sp^3 (ou sp^2 ou sp) seria irrelevante do ponto de vista das forças que o núcleo exerce, e portanto dependeria apenas das forças que os elétrons exercem entre si. Como os elétrons se repelem uns aos outros, a tendência natural para orbitais com elétrons seria de se afastarem ao máximo possível. Este raciocínio bastante simples recebe o pomposo nome de “teoria da Repulsão entre os Pares de Elétrons da Camada de Valência” (VSEPR, em inglês, com as iniciais de Valence Shell Electron Pair Repulsion theory).

Exemplos

Para 2 orbitais p, cujos dois lobos de cada orbital têm a mesma densidade eletrônica, o máximo distanciamento possível ocorre quando seus eixos estão em ângulo de 90° .

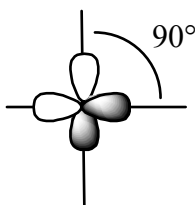


Figura 1.2.30. Máximo distanciamento para dois orbitais p

Para dois orbitais sp , lembrando que a densidade eletrônica se concentra praticamente toda no lobo grande, o máximo distanciamento possível ocorre a 180° .

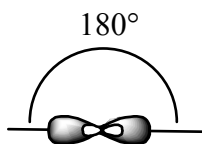


Figura 1.2.31. Máximo distanciamento para os dois orbitais sp

Para 3 orbitais sp^2 , temos 120° :

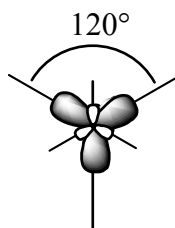


Figura 1.2.32. Máximo distanciamento para os três orbitais sp^2

Para 4 orbitais sp^3 fica um pouco mais difícil de perceber, porque temos que sair do plano para achar o máximo distanciamento. Naturalmente, para que o distanciamento seja máximo, os ângulos entre dois orbitais quaisquer devem ser todos iguais. Isto ocorre para o ângulo de aproximadamente $109,5^\circ$ ($109^\circ 28'$) (ou, mais exatamente, para $\arccos(-1/3)$), que é o ângulo entre as linhas que vão do centro do tetraedro para os vértices.

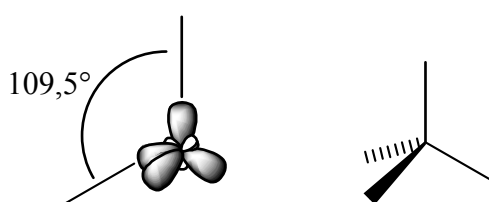


Figura 1.2.33. Máximo distanciamento para os quatro orbitais sp^3

Os orbitais sp^3 , sp^2 e sp do carbono sempre fazem ligações (orbitais moleculares) σ com orbitais de outros átomos, que podem ser: orbital s do hidrogênio, orbital sp^3 , sp^2 ou sp de outro átomo de carbono ou de outros elementos como oxigênio, nitrogênio, cloro, etc. Na figura a seguir está uma representação simplificada dos orbitais formados.

				Comprimento	Energia kJ/mol
$\text{C} \begin{array}{c} \text{sp}^n \end{array}$	$+ \begin{array}{c} \text{H} \\ s \end{array}$	$\longrightarrow$	$\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \sigma \end{array}$ ou $\text{C} \begin{array}{c} \sigma \text{ H} \end{array}$	108-109 pm	350-450
$\text{C} \begin{array}{c} \text{sp}^n \end{array}$	$+ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{sp}^n \end{array}$	$\longrightarrow$	$\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \sigma \end{array}$ ou $\text{C} \begin{array}{c} \sigma \\ \text{C} \end{array}$	138-153 pm	260-380
$\text{C} \begin{array}{c} \text{sp}^n \end{array}$	$+ \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{sp}^n \end{array}$	$\longrightarrow$	$\text{C} \begin{array}{c} \text{X} \\ \sigma \end{array}$ ou $\text{C} \begin{array}{c} \sigma \\ \text{X} \end{array}$	120-220 pm	200-500

Figura 1.2.34. Ligações σ formadas com os orbitais híbridos do carbono

Lembre-se, particularmente, que essas ligações são todas σ , portanto:

- Têm simetria cilíndrica em relação ao eixo da ligação, e
- São relativamente fortes, porque há boa superposição de orbitais.

Carbono sp^3

O composto mais simples em que ocorre um carbono sp^3 é o metano, em que as quatro ligações são iguais ($\sigma_{2sp^3 1s}$).

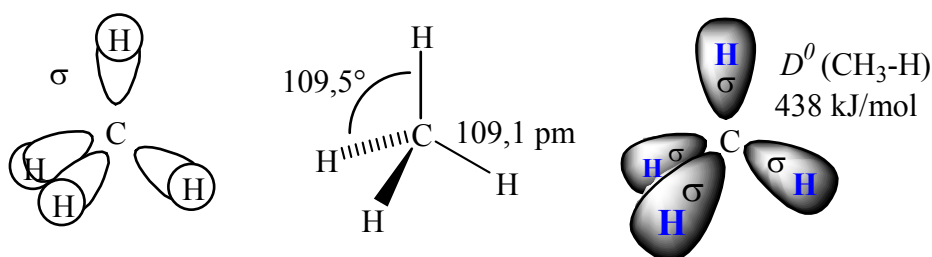


Figura 1.2.35. Carbono sp^3 com ligações σ no metano

Em todos os compostos em que o carbono esteja ligado a 4 átomos ou grupos de átomos sua hibridização é sp^3 . Quando os quatro substituintes são iguais, o ângulo entre as ligações é de $109,5^\circ$; se há substituintes diferentes, esse ângulo varia um pouco, sendo maior entre as ligações com grupos que se repelem mais fortemente. No entanto, *é preciso tomar cuidado para interpretar essas pequenas variações nos ângulos*, porque:

1. Substituintes diferentes costumam ter também comprimentos de ligação diferentes; comprimentos de ligação maiores podem implicar em menor repulsão.
2. Quando um ângulo aumenta acima de $109,5^\circ$, há necessariamente algum ângulo que diminui para baixo deste valor; mas pode haver vários ângulos envolvidos, e nem sempre o que diminui é aquele que esperamos como conclusão de uma análise feita às pressas.
3. Pares de elétrons *não ligantes* como ocorrem nas moléculas de água e de amônia (o oxigênio da água e o nitrogênio da amônia apresentam hibridização sp^3) ocupam maior volume e exercem forças de repulsão maiores do que os orbitais de ligação com o hidrogênio, por exemplo. Compare esses valores para o metano, a amônia e a água:

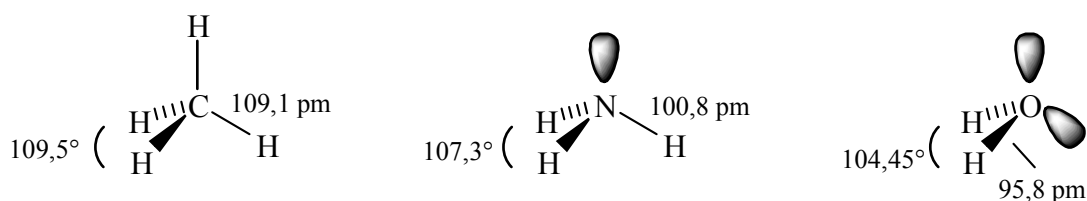


Figura 1.2.36. Efeito dos pares de elétrons não ligantes nos ângulos das ligações

Para entender melhor o que foi dito nos itens (1) e (2) acima, observe o que ocorre quando substituímos um dos hidrogênios do metano sucessivamente por Cl, Br, I; você poderia pensar que, como vamos aumentando bastante o volume do átomo substituinte, deveríamos ter considerável redução do ângulo H-C-H; no entanto, observe os comprimentos das ligações C-Hal, que vão aumentando muito; o átomo de halogênio fica tão longe do carbono que seu volume praticamente não tem influência no ângulo entre as ligações H-C-H (que, na verdade, é *maior* do que $109,5^\circ$ e vai *aumentando* conforme se aumenta o tamanho do átomo de halogênio, indicando que a maior distância do substituinte está na verdade aliviando a repulsão entre a ligação C-X e as ligações C-H).

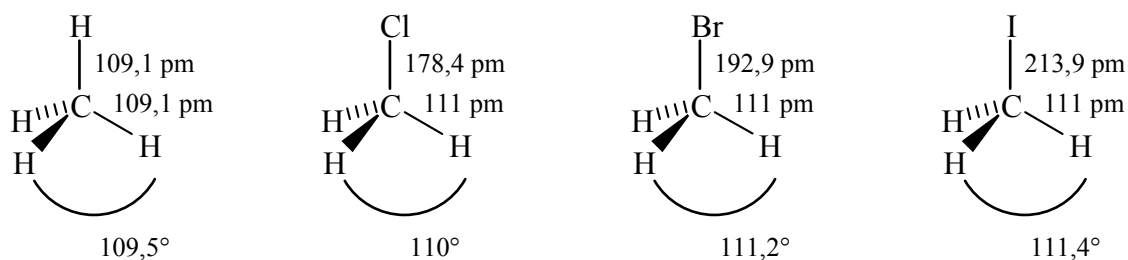


Figura 1.2.37. Ângulos entre ligações de metano e de halometanos

Compare, agora, os valores apresentados na figura a seguir, e tire suas próprias conclusões.

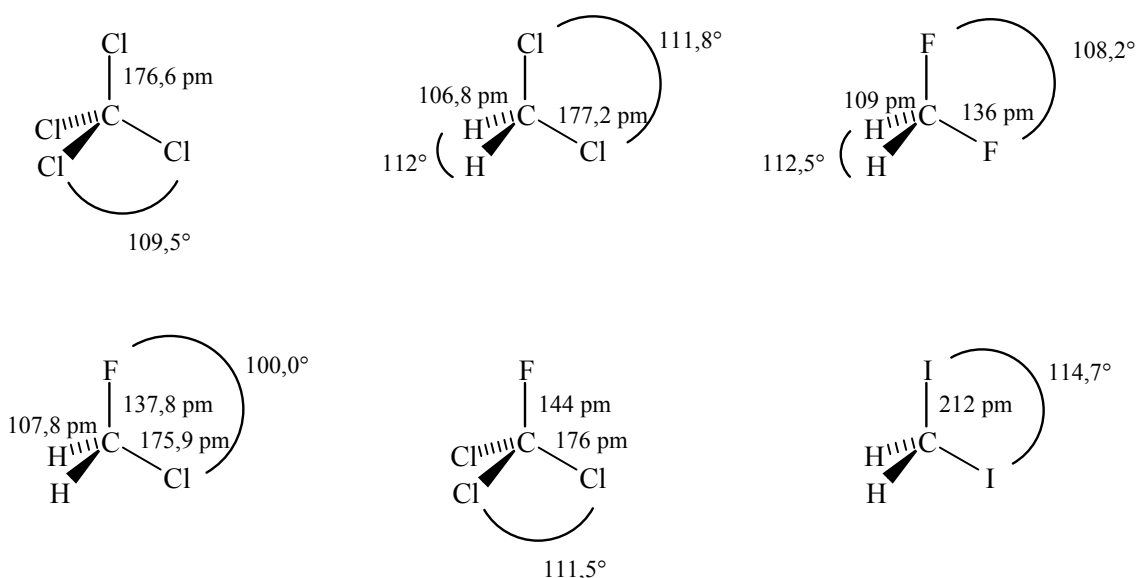


Figura 1.2.38. Ângulos entre ligações de vários compostos

Carbono sp^2

O carbono com hibridização sp^2 ocorre nos compostos *insaturados*: o carbono liga-se a apenas três átomos ou grupos de átomos, sendo que um dos átomos se representa como tendo uma ligação *dupla* com o carbono; neste caso, este outro átomo (o da ligação dupla) deve ter pelo menos um orbital p para fazer uma ligação π (normalmente, é um outro átomo com hibridização sp^2 ou sp).

Já vimos que sp^2 resulta da combinação do orbital s com dois orbitais p, gerando 3 orbitais sp^2 e deixando um orbital p intacto. Os três orbitais sp^2 arranjam-se com o máximo afastamento entre eles, que resulta nos três no mesmo plano com ângulos de 120° entre quaisquer dois, e o orbital p também se afasta o mais possível de todos os outros, ficando perpendicular a esse plano.

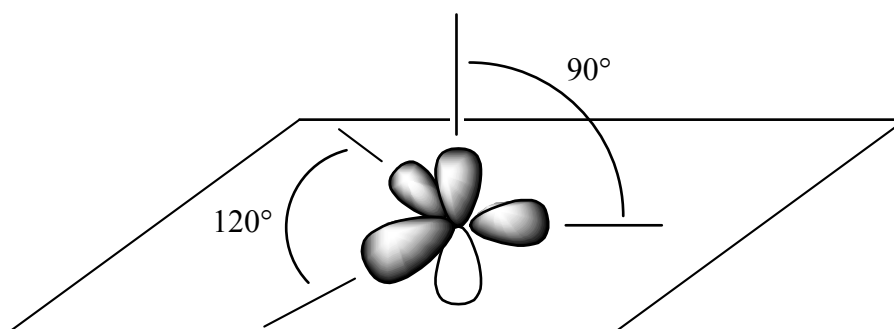


Figura 1.2.39. Disposição espacial de orbitais num carbono sp^2

Se você se lembrar que o orbital p tem a mesma densidade de carga nos dois lobos enquanto a carga nos orbitais sp^2 concentra-se quase toda nos lobos grandes, perceberá facilmente que esta é a disposição que proporciona o máximo afastamento entre os orbitais.

Talvez uma brincadeira possa ajudá-lo a ter uma visão mais clara dessas geometrias: tente imaginar um carbono sp^2 transformando-se aos poucos em um carbono sp^3 . Há 1 elétron em cada um dos quatro orbitais, e o elétron do orbital p está inicialmente distribuído em partes iguais entre os dois lobos; aos poucos, o elétron do orbital p começa a se concentrar cada vez mais no lobo superior; o quê ocorre? É claro que deve começar a diminuir a repulsão entre cada orbital sp^2 e o lobo inferior de p, ao mesmo tempo que aumenta a repulsão com o lobo superior; os três orbitais sp^2 tendem portanto a se inclinar para baixo, saindo do plano e levando à geometria tetraédrica de sp^3 .

Observe na figura a seguir uma representação simplificada dos orbitais moleculares das moléculas de etano e de eteno (também chamado etileno). Estude bem a figura, pois ela contém muitas informações. Compare bem os dois compostos.

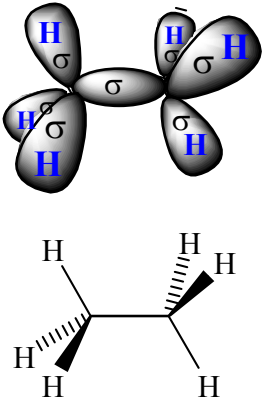
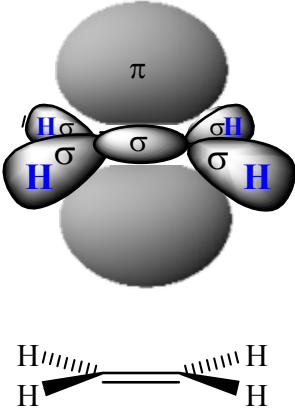
Etano, $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ hibridização dos carbonos: ambos sp^3  Ligações carbono-hidrogênio: todas σ Comprimento: 110 pm Energia D^0 (C-H): 420 kJ/mol Ligação carbono-carbono: σ Comprimento: 153 pm Energia D^0 (C-C): 376 kJ/mol Ângulo H-C-H: $\sim 109,5^\circ$ Ângulo H-C-C: $\sim 109,5^\circ$	Eteno (ou etileno), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ hibridização dos carbonos: ambos sp^2  Ligações carbono-hidrogênio: todas σ Comprimento: 107 pm Energia D^0 (C-H): 444 kJ/mol Ligações carbono-carbono: uma σ e outra π Comprimento: 133,7 pm Energia D^0 (C=C): 610 kJ/mol Energia estimada para a ligação π: $610 - (376) \approx 234$ kJ/mol Ângulo H-C-H: $\sim 120^\circ$ (117°) Ângulo H-C-C: $\sim 120^\circ$ (121°)
--	--

Figura 1.2.40. Representação de moléculas de etano e de eteno

Note bem o seguinte ponto, de grande importância: a ligação carbono-carbono no etano é σ , logo tem simetria cilíndrica em relação ao eixo da ligação; isto significa que, se um dos carbonos for mantido fixo em uma posição enquanto o outro for forçado a girar em torno do eixo da ligação, a ligação C – C *nada sofrerá com isso*, pois sua simetria determina que o orbital tenha exatamente a mesma forma para qualquer ângulo de rotação de um carbono em relação ao outro. *Não se pode, porém, dizer o mesmo em relação ao etileno*: para girar um carbono em relação ao outro, no etileno, ***seria necessário romper a ligação π*** ! Por isso se diz que as ligações simples C – C (σ) têm rotação *livre*, enquanto as ligações duplas C = C (uma σ e outra π) não podem girar.

Na verdade a coisa não é bem assim. Temos uma tendência natural de classificar as coisas em extremos, tipo *vai* ou *não vai*, *reage* ou *não reage*, *é ácido* ou *é base*, *é ácido forte* ou *é ácido fraco*, *é covalente* ou *é iônica*, *tem rotação livre* ou *não tem rotação livre*. Acostume-se a pensar que entre o branco e o preto existem infinitas gradações de cinza, pois este é o caso mais freqüente que você vai encontrar em seus estudos.

A molécula de etano, para girar, precisa *transpor uma barreira de energia*: isto significa que algum outro tipo de energia (cinética, de vibração, etc.) tem que ser transformada em energia potencial para que a molécula possa passar pelos estados de rotação que são menos estáveis (têm maior energia potencial). Essa diferença de estabilidade provém das interações entre os orbitais das ligações carbono – hidrogênio. Estude a figura e tente compreendê-la sozinho.

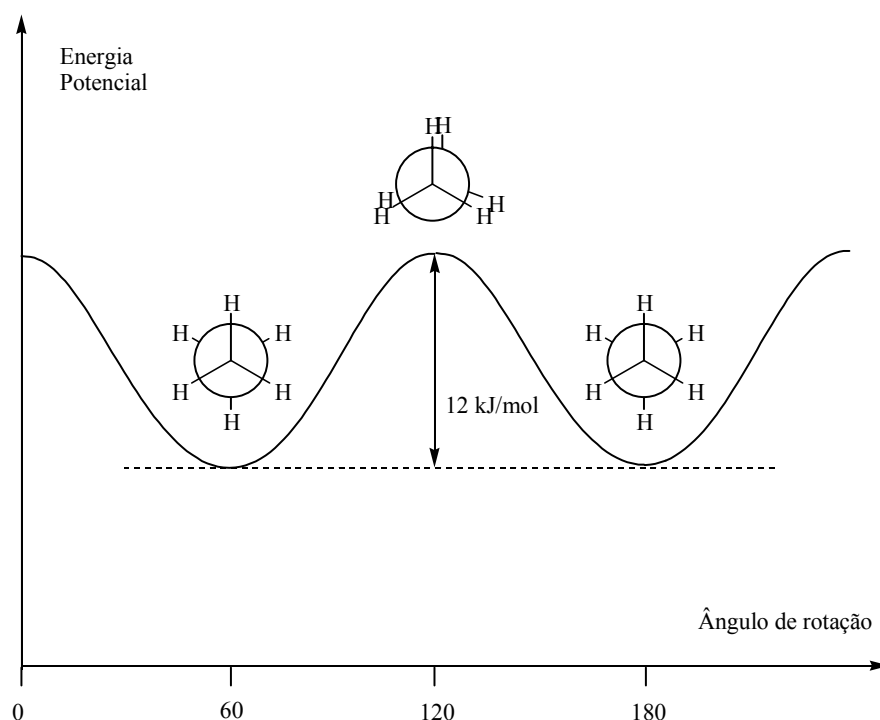


Figura 1.2.41. Rotação em torno da ligação C-C na molécula de etano

Essa barreira de 12 kJ/mol, no entanto, é muito pequena. À temperatura ambiente a energia cinética das moléculas é suficiente para que as moléculas de etano sofram rotação praticamente livre, mesmo.⁹

Já para fazer a rotação do etileno, é preciso quebrar a ligação π , que tem uma energia de 234 kJ/mol (este seria o valor mínimo da barreira de energia).¹⁰ Como a energia requerida é muito maior (do que no caso do etano), as moléculas de etileno praticamente não sofrem rotação alguma à temperatura ambiente.¹¹

A seguir é mostrada uma figura com outras maneiras de representação para o etileno: as ligações σ C - C e C - H são representadas através de modelo tipo bola-e-vareta; somente o orbital π é desenhado como orbital. Esses modelos foram obtidos com um programa de computador que calcula os orbitais moleculares, apresentando o orbital molecular ligante π como HOMO (abreviatura da expressão inglesa *Highest Occupied Molecular Orbital*, significando “orbital molecular ocupado [isto é, contendo elétrons] de mais alta energia) e o orbital antiligante π^* como LUMO (abreviatura de *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, ou “orbital molecular não-ocupado [isto é, sem elétrons] de

⁹ O tempo de meia vida para essa transformação é $\sim 1,5 \times 10^{-11}$ segundos à temperatura de 25 °C. Isto significa que metade das moléculas de etano de uma amostra qualquer muda de uma *conformação* para outra neste curto intervalo de tempo, à temperatura ambiente. Se quiser fazer você mesmo os cálculos, a fórmula para o cálculo da constante de velocidade é $k = 2,084 \times 10^{10} \times T \times \exp(-\Delta G^\ddagger / 8,31T)$ (k é dado em s^{-1} ; lembre-se que $\Delta G^\ddagger$ tem que ser em Joules, não kJ!); conhecendo-se k , calcula-se o tempo de meia vida, em segundos, através de $t_{1/2} = \ln 2 / k$.

¹⁰ Este valor (234 kJ/mol) foi calculado com base na hipótese de que etano e etileno têm o mesmo valor de energia para a ligação σ_{C-C} , o que não deve ser verdade, pois as ligações têm comprimento bem diferente (153 e 134 pm); encare este valor apenas como uma aproximação um tanto grosseira, útil apenas para dar uma idéia do valor da energia da ligação π .

¹¹ O tempo de meia vida agora é de 4 anos a 300 °C! Note, porém, que esses valores são muito incertos (se quiser comprovar, calcule o tempo de meia vida para energias de 230 e de 250 kJ/mol; veja a enorme diferença encontrada, e você poderá avaliar o resultado de pequenas imprecisões na determinação dos valores experimentais). Estes tempos de meia vida foram apresentados aqui apenas a título de ilustração.

menor energia”). Como você verá mais tarde, isto significa que o orbital π é o orbital mais reativo do etileno; as reações principais do etileno devem envolver o orbital π . Você na verdade já sabe disso, de seus cursos básicos de química orgânica.

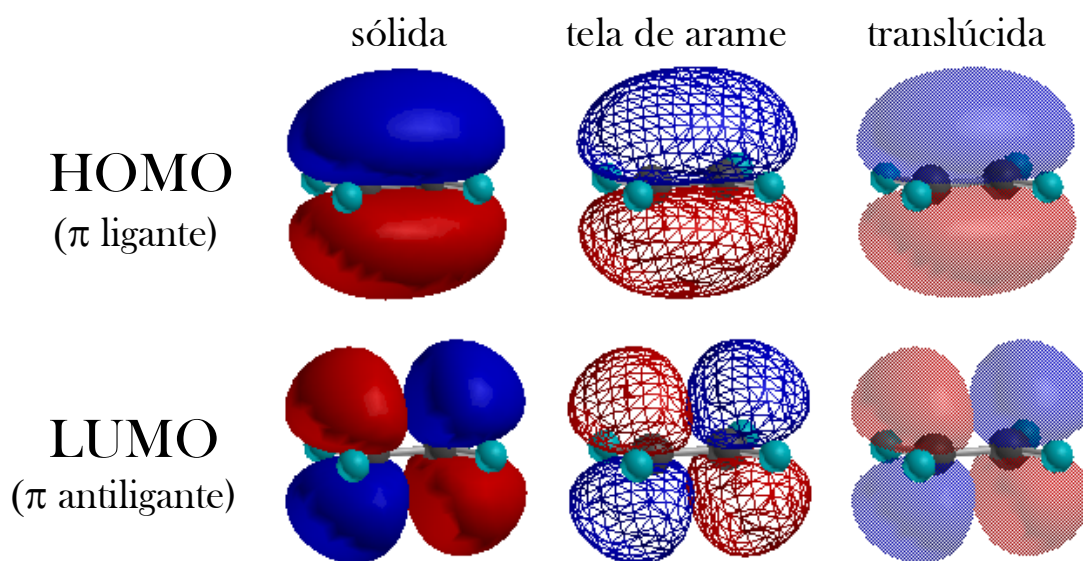


Figura 1.2.42. Outras representações de orbital π do eteno

Carbono sp

O carbono com hibridização sp ocorre nos compostos em que pelo menos um carbono tem *duas* insaturações; o caso mais comum é o dos compostos que contêm triplas ligações, os alcinos. Seguindo o mesmo raciocínio aplicado nos casos anteriores, não será difícil para você compreender a geometria do carbono sp observando a figura 1.2.43: os dois orbitais sp situam-se sobre a mesma reta, apontando para direções opostas (ângulo de 180° entre seus eixos) e os dois orbitais p que restaram sem se hibridizar são perpendiculares ao eixo dos orbitais sp e fazem entre si um ângulo também de 90° . Nas ligações com outros átomos, cada um desses orbitais p faz um orbital molecular π com outro átomo.

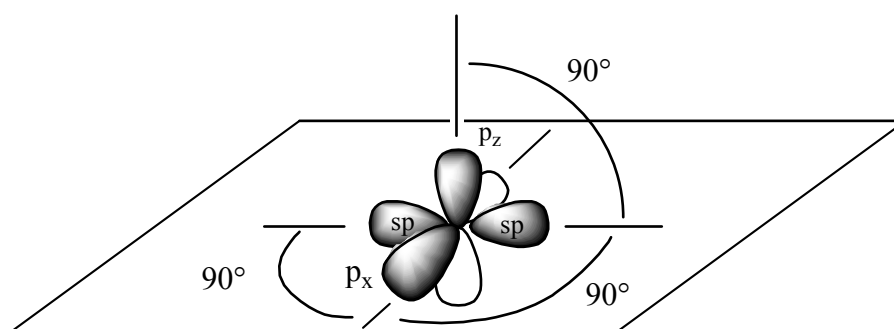


Figura 1.2.43. Carbono com hibridização sp

O composto orgânico mais simples em que ocorre um carbono sp é o etino, mais conhecido como acetileno, C_2H_2 . Veja no quadro a seguir um resumo de algumas propriedades do acetileno. Compare com as do etano e do eteno (figura 1.2.40).

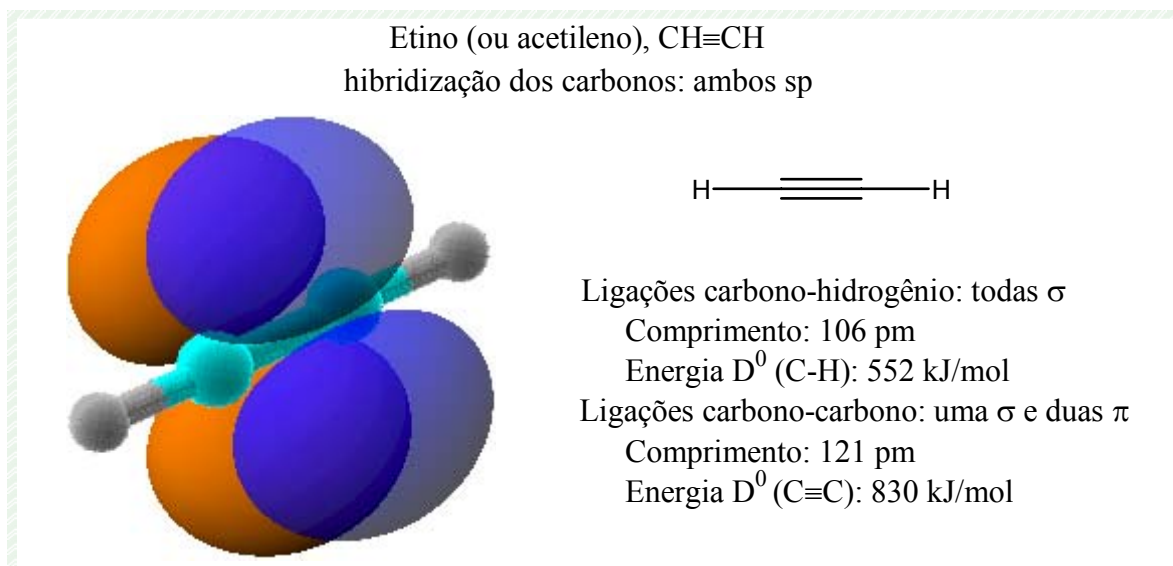


Figura 1.2.44. Acetileno

Curiosamente, a *rotação* em torno da ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$ deixa de ser um aspecto relevante não apenas no acetileno, mas em qualquer alcino. Isto porque as ligações $\text{X-C}\equiv\text{C-Y}$ encontram-se alinhadas (sobre uma mesma linha reta), de forma que a rotação em torno de $\text{C}\equiv\text{C}$ não pode produzir nenhuma conformação diferente das que são produzidas pela rotação em torno de X-C e de C-Y . Este fato leva não apenas a uma falta de interesse para efetuar medidas sobre a energia de rotação dos alcinos (medir rotação para quê, já que ela não tem nenhum efeito relevante [pelo menos aparentemente])? como também a uma grande dificuldade para executar experimentos neste sentido (como é que vamos saber se houve ou não rotação em torno da tripla ligação?).

Tema para meditar: para efetuar rotação em torno de uma tripla ligação seria preciso quebrar duas ligações π , o que sugere que essa rotação exigiria mais energia do que a rotação da ligação dupla; por outro lado, os orbitais π das triplas estão muito próximos um do outro: será que um esforço de torção relativamente pequeno não levaria os elétrons a passarem para o orbital seguinte, facilitando a rotação?

Na figura a seguir você pode ver a estrutura, com orbitais π , de três compostos: etileno, acetileno e aleno. Qual é a hibridização de cada um dos carbonos nessas estruturas?

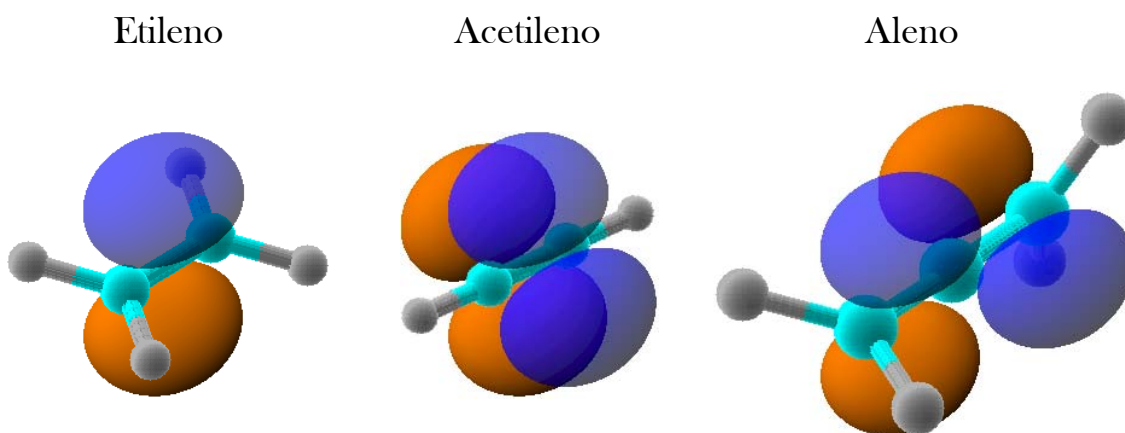
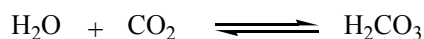


Figura 1.2.45. Três estruturas com orbitais π

Problema 1.2.3. Determine a hibridização de cada átomo e esboce a estrutura com os orbitais moleculares para o nitrogênio (N₂), o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂). Alguma semelhança com os compostos da figura acima?

Problema 1.2.4. Faça o mesmo para H₂O e H₂CO₃.

Problema 1.2.5. Baseando-se em suas estruturas, procure explicar o que acontece com os orbitais durante a reação:



Você acha que esta reação acontece em uma única etapa?

Problema 1.2.6. Você já sabe que compostos com duplas ligações, quando substituídos de certa forma, dão origem a isômeros *cis-trans* por causa da resistência à rotação da dupla; isto está representado nas fórmulas **1a** e **1b** abaixo. Você acha que os pares [**2a** e **2b**] e [**3a** e **3b**] também são isômeros *cis-trans*?

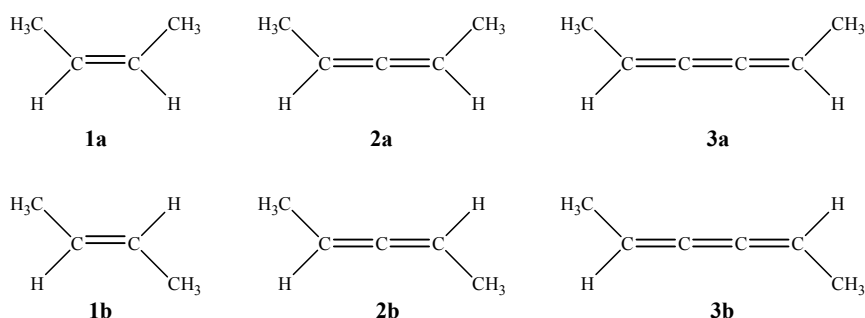


Figura 1.2.46. Alcenos e cumulenos

Comprimento da Ligação *versus* Energia da Ligação

Comparando os dados já fornecidos, você pode verificar que, a grosso modo, quanto maior a energia da ligação, menor é o seu comprimento. A tabela a seguir mostra um resumo dos valores que são mais importantes para nós.

Tabela 1.2.1. Energia e Comprimento de Ligações C-C

	Comprimento (pm)	Energia (kJ/mol)
C – C	153	376
C = C	134	610
C ≡ C	121	830

No gráfico a seguir foram incluídos muitos valores de ligações de naturezas diferentes (há ligações H-H, C-H, O-H, C-C, Cl-Cl, N=N, etc.) e aí você percebe, pelo espalhamento dos pontos no gráfico, que a correlação não é precisa, mas existe.

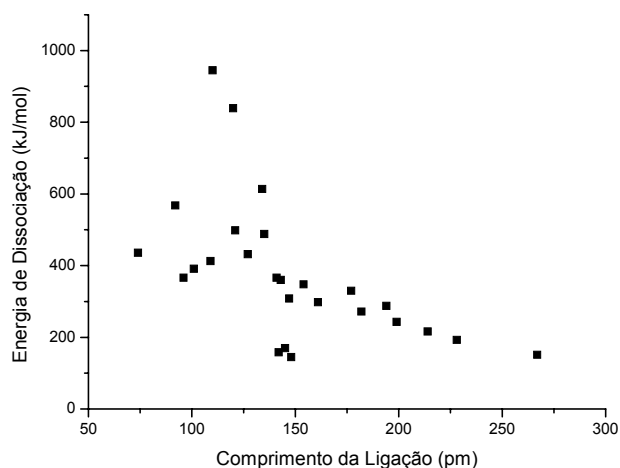


Figura 1.2.47. Energia × Comprimento para várias ligações químicas

A correlação se torna mais clara quando examinamos apenas as ligações que tenham semelhanças entre si, como as ligações assinaladas no gráfico da figura 1.2.48.

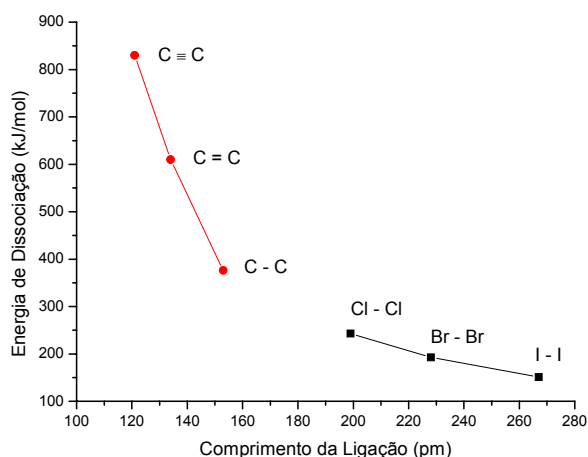


Figura 1.2.48. Energia × Comprimento de ligações selecionadas

Há duas questões que costumam afligir os estudantes de mente mais inquisitiva:

1. *Por qual razão as ligações mais fortes são mais curtas?* É que a “força” da ligação é, em última análise, o resultado da atração que o núcleo de um átomo exerce sobre os elétrons do *outro* átomo; é natural concluir que, se a força de atração é maior, os átomos devem se aproximar mais.
2. *Qual a utilidade de aprender esta relação?* Saber a relação entre duas grandezas, mesmo que de forma aproximada, é muito útil para os casos em que apenas uma das grandezas possa ser medida com precisão: a relação nos dá então uma idéia do valor da outra. Por exemplo, no buta-1,3-dieno a ligação central tem um comprimento de 146,7 pm. O que isso lhe sugere sobre a energia dessa ligação? Outro exemplo: todas as ligações carbono-carbono do benzeno têm o

mesmo comprimento de 139,9 pm. Como você interpreta isso em termos da fórmula apresentada?

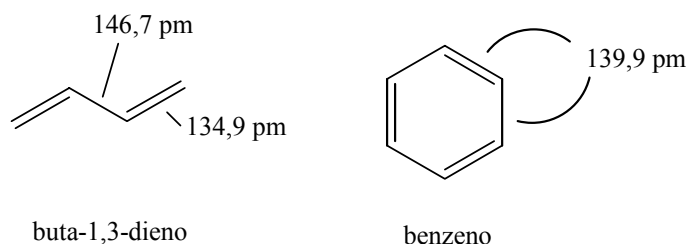


Figura 1.2.49. Comprimentos de ligações “anormais”

Polaridade das ligações, momentos de dipolo e polarizabilidade

Uma ligação covalente é o resultado da formação de um orbital molecular, seja um orbital σ ou π . Como você já deve ter compreendido, os elétrons num orbital molecular são atraídos pelos núcleos dos *dois* átomos envolvidos. O que ainda não discutimos é como os elétrons se distribuem no orbital molecular: você esperaria uma distribuição uniforme, com os elétrons dividindo-se igualmente entre os dois átomos? (Não se esqueça que ao falar de elétrons em orbitais, estamos sempre falando em probabilidades; a pergunta acima poderia ser refeita nos seguintes termos: você esperaria que a probabilidade de encontrar o elétron próximo a um dos átomos fosse igual à probabilidade de encontrá-lo próximo ao outro átomo?).

Parece claro que a resposta só pode ser “sim” se os dois átomos forem iguais, ou se tiverem a mesma “eletronegatividade”.

Linus Pauling, em 1932, propôs este termo, que ele definiu da seguinte forma: ***Eletronegatividade é a tendência, apresentada por um átomo em uma molécula, de atrair para si os elétrons compartilhados*** (tradução livre). Observe bem que a eletronegatividade só tem sentido quando o átomo está em uma molécula.

Observação: ocasionalmente esta palavra causa alguma confusão na cabeça de um estudante, porque ele interpreta “eletro...” como algo se referindo a elétrons; não cometa este engano, “eletro” aqui significa *relativo a eletricidade*; dizemos que um átomo é *eletronegativo* querendo significar que este átomo tem propriedades elétricas de atrair cargas negativas.

Pauling observou que a energia de dissociação da ligação entre átomos diferentes (D_{AB}^0 , por exemplo, em uma molécula AB) era sempre maior do que a média geométrica das energias de dissociação das ligações das espécies homonucleares correspondentes (D_{AA}^0 e D_{BB}^0 , para as moléculas homonucleares AA e BB). Seu raciocínio¹² era de que em uma ligação covalente “ideal”, a energia D_{AB}^0 deveria ser igual à média entre D_{AA}^0 e D_{BB}^0 ; o “excesso” de energia seria então causado pela atração eletrostática entre os átomos parcialmente carregados da molécula AB.

Em outras palavras, como os átomos diferentes A e B têm diferentes afinidades pelos elétrons, um deles atrai os elétrons mais do que o outro, e fica com uma carga elétrica parcial negativa; o outro átomo fica com uma equivalente carga elétrica

¹² O “raciocínio” de Pauling era baseado em considerações sobre as equações de onda dos orbitais; ele inicialmente considerou a média aritmética, mas verificou depois que a média geométrica produz melhores resultados.

parcial positiva – e assim eles se atraem mutuamente, acrescentando aquele algo mais à energia da ligação.

Após algumas considerações, Pauling propôs a seguinte equação¹³ para definir eletronegatividade:

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \frac{D_{AB}^0 - \sqrt{D_{AA}^0 \times D_{BB}^0}}{96,48}$$

Nesta equação as energias são dadas em kJ/mol; $\chi_A - \chi_B$ (χ é letra grega; pronuncia-se *qui*) representa a diferença de eletronegatividade entre os elementos A e B, e 96,48 é o fator de conversão de kJ/mol para elétrons volt (1 eV = 96,48 kJ/mol). Usando esta equação Pauling encontrou que o flúor é o elemento mais eletronegativo, e atribuiu arbitrariamente o valor 4,0 (hoje usa-se 3,98) para χ do flúor. Isto é necessário, porque a equação fornece apenas a *diferença* entre dois valores de eletronegatividade; é preciso atribuir um valor arbitrariamente, para depois calcular todos os outros.

O cálculo desses valores, no entanto, não é simples como pode parecer ao olhar para a equação acima. Há vários problemas, começando pela discrepância encontrada quando se calcula para o mesmo elemento, mas usando dois caminhos diferentes, e culminando com os problemas que surgem devido às diferentes valências, variação do número de oxidação, valores de energia a utilizar, etc. Ao considerar todos os elementos, aparece mais um problema, devido à existência de um outro tipo de ligação, a ligação *metálica*, que não estamos considerando neste texto porque este tipo de ligação não aparece nos compostos orgânicos de que vamos nos ocupar. Os valores de eletronegatividade dados na tabela periódica da figura 1.2.50 são os mais utilizados hoje.

Você pode facilmente perceber que o conceito e a definição de eletronegatividade têm considerável caráter empírico. Pauling constatou que as energias de dissociação das ligações (dados experimentais) sugeriam que deveria existir essa diferença, entre os átomos dos vários elementos, na tendência de cada um deles para atrair os elétrons da ligação, e propôs uma fórmula para quantificar essa diferença.

Se você se questionar *por quê* existe essa diferença, isso é outra história. Naturalmente os átomos dos vários elementos são todos diferentes uns dos outros, apresentando diferenças em carga nuclear, número de elétrons, orbitais, volume atômico, etc. O conjunto dessas diferenças é que vai determinar se um átomo atrai mais ou menos os elétrons de uma ligação. Não é fácil tirar conclusões desse tipo considerando um número tão grande de variáveis, mas podemos “compreender” as razões que levam a essas diferenças; e em termos quantitativos, podemos aceitar que as eletronegatividades de Pauling, calculadas a partir das energias de dissociação das ligações, são o resultado numérico do conjunto das influências de todas essas variáveis.

¹³ A equação de Pauling tinha um aspecto um pouco diferente, porque ele trabalhava com energias em eV, e apresentava sua equação em etapas. A forma apresentada aqui foi considerada mais conveniente didaticamente para os dias de hoje.

Figura 1.2.50. Eletronegatividade (Pauling) dos elementos

$$\begin{array}{ccc} \delta+ & \delta- & \delta+ & \delta- & \delta- & \delta+ & \delta- \\ \text{H} - \text{Br} & & \text{H} - \text{O} & & \text{O} = \text{C} = \text{O} \\ & & | & & & & \\ & & \text{H} & \delta+ & & & \end{array}$$

Na figura 1.2.51 você pode ver uma ilustração do que foi dito. Observe a escala que mostra a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na

ligação: a diferença de 1,7 é, claramente, o limite natural para separarmos as ligações covalentes polares das ligações iônicas.

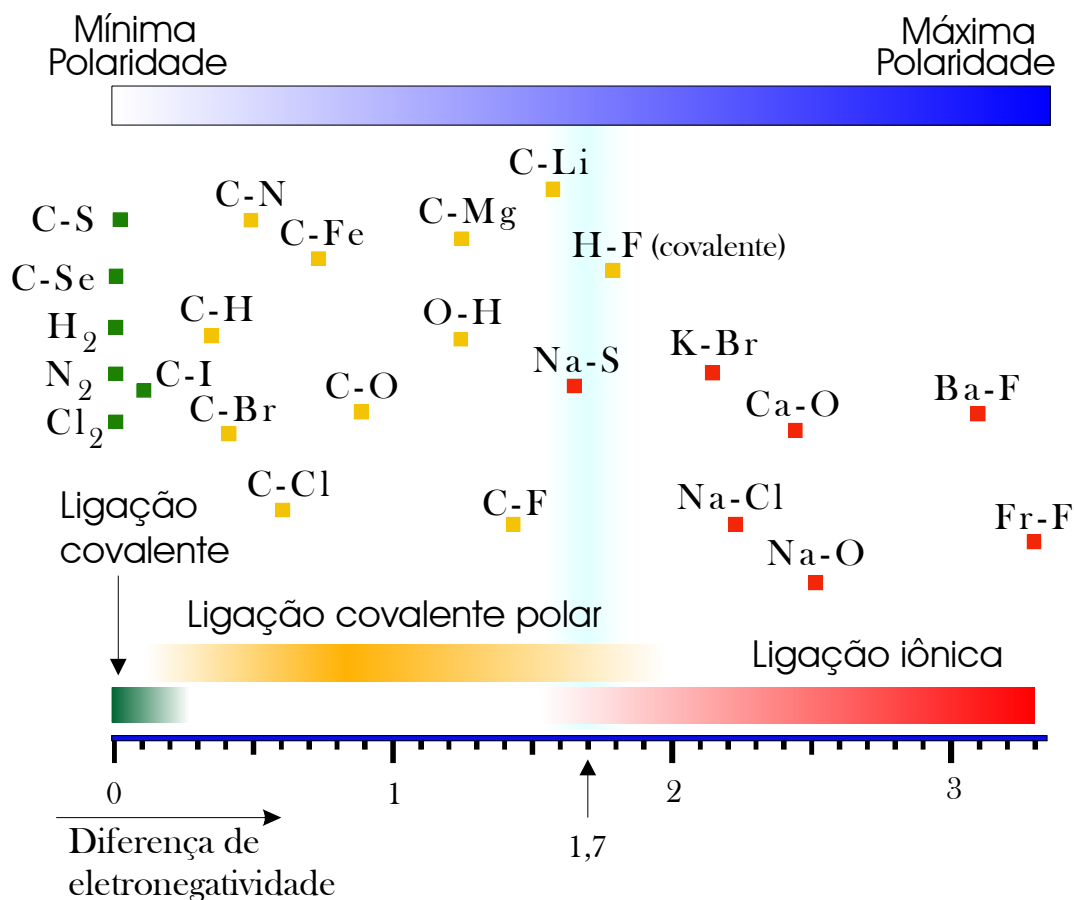


Figura 1.2.51. Ligações covalentes / covalentes polares / iônicas de acordo com a diferença de eletronegatividade dos átomos envolvidos

Uma confirmação experimental direta da polaridade das ligações provém do *momento de dipolo*. Se uma ligação é polar, então existem duas cargas permanentes de mesmo valor absoluto e de sinais contrários ($\pm q$) na molécula; estas duas cargas constituem um *dipolo* elétrico que pode ser observado através de medidas elétricas. O ***momento de dipolo*** é definido como o produto da carga pela distância que separa as duas cargas:

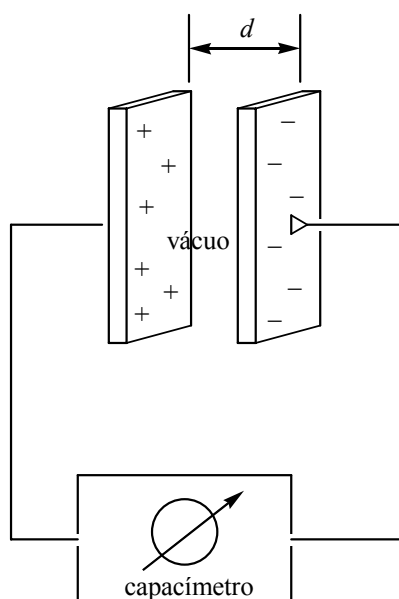
$$\mu = q \times r \quad (q = |+q| = |-q|)$$

Note bem que o momento de dipolo é um vetor; $q \times r$ é o seu módulo; a direção é a da reta que une as duas cargas. O sentido do vetor seria, por convenção, da carga negativa para a positiva, mas esta convenção, desafortunadamente, não é universalmente aceita; em muitos livros de química orgânica é adotada a orientação

oposta, da carga positiva para a negativa. Amenizando a confusão que resulta, geralmente quem usa esta orientação oposta costuma colocar um pequeno traço na cauda da seta, assim deixando claro de que lado está a carga positiva. Neste texto usaremos apenas esta notação, porque é a mais usada em livros de química orgânica, e porque achamos que o traço mostrando onde está a carga positiva tem efeito didático positivo, eliminando a desorientação do estudante ao não saber de que lado estão as cargas.

Mas você deve sempre se lembrar de que outros textos podem usar a orientação oposta.

E como é que esses momentos de dipolo se manifestam externamente, em nosso mundo macroscópico? A manifestação mais óbvia é pela mudança da *constante dielétrica*.¹⁴ Um capacitor de placas paralelas no vácuo apresenta uma *capacitância* definida pela fórmula ao lado da figura.



$$C_0 = \frac{Q}{V_{ab}} = \epsilon_0 \times \frac{A}{d}$$

C_0 : Capacitância do capacitor no vácuo
(Farads, F, ou C/V, ou $C^2 / N \times m$)

ϵ_0 : Permissividade do vácuo
($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / (N \times m^2)$)

A : Área de cada uma das placas
(m^2)

d : Distância entre as placas
(m)

Figura 1.2.52. Capacitor de placas paralelas

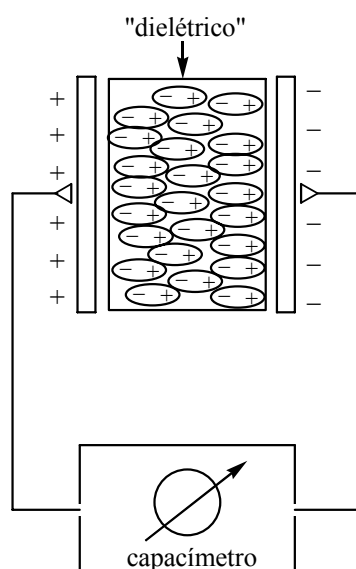
Observação: para medidas com menos de 4 algarismos significativos, tanto faz se o capacitor está no vácuo ou no ar, pois para o ar temos $\epsilon = 8,859 \times 10^{-12}$, muito pouco diferente do valor para o vácuo (ϵ_0).

Se introduzirmos um material *qualquer*, sólido, líquido ou gasoso, entre as placas do capacitor, sua capacitância aumentará invariavelmente (para gases como o ar esse aumento é pequeno, mas existe).

Por quê isto acontece? Não vamos aqui deduzir nem transcrever fórmulas matemáticas porque o número de variáveis e a relativa complexidade das deduções tende a desviar a atenção dos pontos que nos interessam mais. Se estiver interessado, ou precisar das fórmulas para realizar um experimento, você não terá dificuldades de encontrá-las em livros de física e de físico-química.

A mudança no valor da capacitância ocorre porque há uma diminuição do campo elétrico entre as placas, resultante de dipolos no material do *dielétrico* que se orientam em sentido contrário ao campo elétrico original.

¹⁴ Aqui há novamente um problema de convenções não universalmente aceitas. Alguns textos definem ϵ_0 e ϵ respectivamente como permissividade do vácuo e de um material qualquer; para este material, a razão $K = \epsilon / \epsilon_0$ (um número *adimensional*) seria a sua constante dielétrica. Outros textos utilizam ϵ para simbolizar a constante dielétrica, e alguns chegam a denominá-la permissividade, causando inacreditável confusão.



$$C = K \times C_0 \quad K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

C : Capacitância do capacitor com dielétrico entre as placas

C_0 : Capacitância do mesmo capacitor no vácuo

K : Constante dielétrica do material dielétrico (adimensional)

ϵ : Permissividade do material dielétrico $C^2 / (N \times m^2)$

ϵ_0 : Permissividade do vácuo $8,854 \times 10^{-12} C^2 / (N \times m^2)$

Figura 1.2.53. Capacitor com dielétrico entre as placas

Dizemos que o material tem uma *constante dielétrica* K (note que é um número adimensional) definida da forma mostrada na figura 1.2.53. É bem óbvio que podemos determinar o valor de K conhecendo apenas o valor das capacitâncias quando o capacitor está no vácuo (C_0) e quando há um dielétrico entre suas placas (C).

A partir do valor de K é possível determinar o momento de dipolo das moléculas que estão entre as placas. Essa determinação, no entanto, não é tão simples devido ao fenômeno da *polarizabilidade*.

Ocorre que mesmo moléculas neutras, com distribuição de cargas perfeitamente uniforme, *transformam-se em dipolos quando colocadas em um campo elétrico*! Naturalmente, os elétrons das moléculas são atraídos pela placa positiva, e tendem a se movimentar em sua direção, criando um dipolo na molécula. Algumas moléculas são mais *polarizáveis* do que outras, mas todas apresentam essa tendência.

Para utilizar o valor de K para determinar o momento de dipolo de uma molécula, temos que considerar o efeito da *temperatura*. Ao elevar a temperatura, aumenta o número de choques por unidade de tempo entre as moléculas do dielétrico; isto tende a diminuir a orientação dos dipolos permanentes, mas não altera a orientação dos dipolos induzidos pois, sendo induzidos, eles se regeneram instantaneamente após sofrerem um choque e mudarem de orientação.

Medindo, portanto, o valor de K em várias temperaturas, teremos uma parte que não se altera (o valor devido aos dipolos induzidos) e uma parte que sofre apreciável variação (o valor devido aos dipolos permanentes). Novamente, as fórmulas são complexas e não nos interessam neste momento. Basta que você compreenda que assim podemos medir o valor dos momentos de dipolo.

Voltando às nossas moléculas, o valor do momento de dipolo é usualmente fornecido em uma unidade derivada do obsoleto sistema eletrostático chamada *debye* e simbolizada por D , equivalente a 10^{-18} statcoulombs $\times$ cm. Isto é o mesmo que

$$1 \text{ debye} = 3,336 \times 10^{-30} C \times m$$

Na vida real (em oposição à resolução de problemas acadêmicos para fins de aprendizagem) dificilmente temos ocasião de usar a definição do momento de dipolo

para calcular o valor do momento, pois em geral *não sabemos o valor da carga parcial* (e freqüentemente não sabemos também a distância entre as cargas, pois não sabemos exatamente onde elas se localizam). O momento de dipolo é usualmente determinado *experimentalmente*, e usamos a definição para calcular o valor da carga (quando achamos que conhecemos sua localização, ou temos alguma aproximação aceitável). Por exemplo, no caso da molécula de HF: o momento de dipolo tem um valor experimental de 1,82 D, e o comprimento da ligação (também determinado experimentalmente) é de 92 pm. O comprimento da ligação é a distância média entre os dois núcleos; se considerarmos esse valor como uma boa aproximação da separação das cargas, podemos calcular o valor da carga parcial δ da seguinte forma:

$$\delta = \frac{\mu}{r} = \frac{1,82 \text{ D} \times 3,336 \times 10^{-30} \text{ C} \times \text{m/D}}{92 \times 10^{-12} \text{ m}} = 6,60 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Se agora quisermos saber *que fração da carga do elétron* isto representa, temos que dividir este valor pela carga do elétron:

$$\delta = \frac{6,60 \times 10^{-20} \text{ C}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ C/e}} = 0,41 \text{ e}$$

Quando há mais de um dipolo na molécula, o momento de dipolo *resultante* é a soma *vetorial* dos momentos de dipolo individuais; por isso em moléculas como o CO_2 o momento de dipolo é nulo.

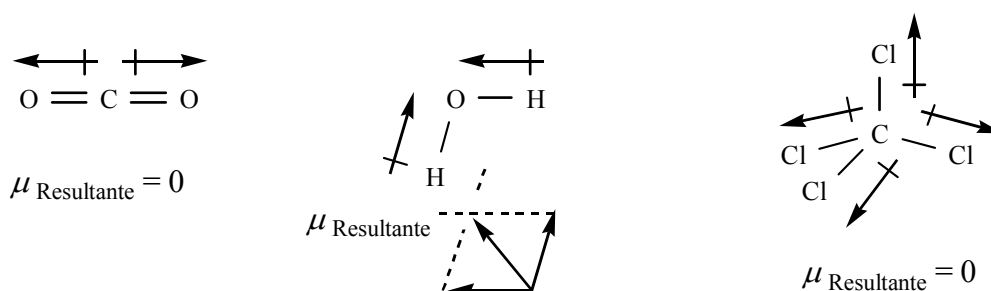


Figura 1.2.54. Resultantes de momentos de dipolo

Em seguida é dada uma tabela com alguns momentos de dipolo de moléculas de substâncias que nos interessam neste curso. Compare os valores e tente explicar as diferenças.

Tabela 1.2.2. Momentos de dipolo de moléculas em fase gasosa

Substância	$\mu(\text{D})$	Substância	$\mu(\text{D})$
CH_4	0	LiI	7,428
CH_3F	1,858	HF	1,826
CH_3Cl	1,892	HCl	1,109
CH_3Br	1,822	HBr	0,827
CH_3I	1,62	HI	0,448
CH_3OH	1,70	CH_3OCH_3	1,30
CH_3SH	1,52	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,69
CH_3NH_2	1,31	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1,70
CH_3SiH_3	0,735	CH_3CHO	2,750
H_2O	1,854	CH_3COCH_3	2,88
NH_3	1,471	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	2,52

Hibridização envolvendo orbitais d

O carbono, assim como os demais elementos que aparecem com maior frequência nos compostos orgânicos mais comuns (H, N, O), não tem orbitais d em sua camada de valência, e por isso é comum que textos de química orgânica deixem de mencionar os orbitais d e as hibridizações que os envolvam.

No entanto, elementos como o enxofre e o fósforo têm forte presença nos compostos orgânicos; vários reagentes e complexos metálicos de grande uso em reações orgânicas envolvem elementos que apresentam ativa participação de orbitais d em suas ligações. Mesmo considerando que normalmente este aspecto é bem explorado em textos de química inorgânica, achamos que uma apresentação aqui em forma sumária poderia ser útil para ajudá-lo a superar um eventual desencontro entre o fornecimento e a necessidade dessas informações.

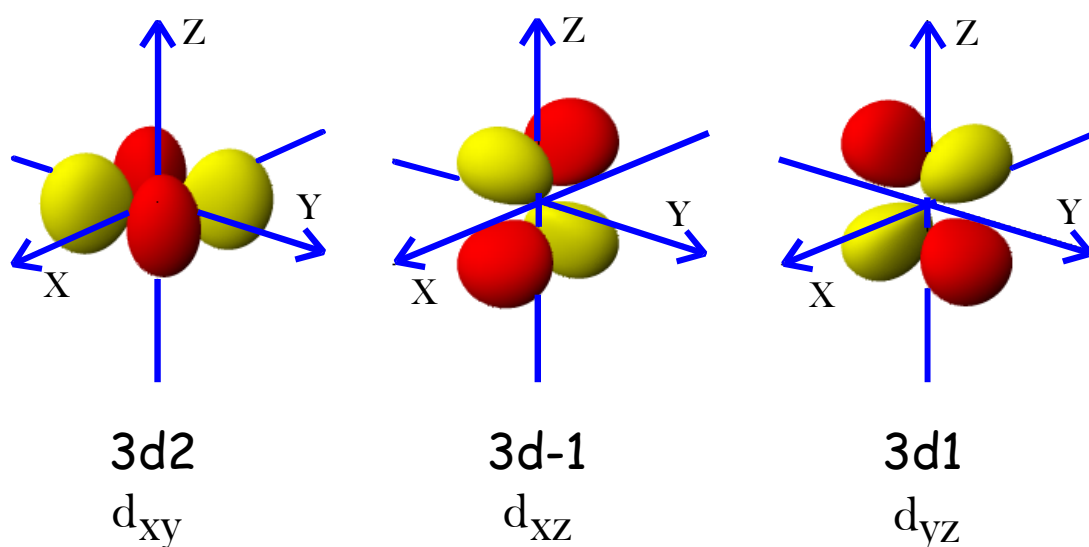


Figura 1.2.55. Orbitais 3d ϵ (ou t $_{2g}$)

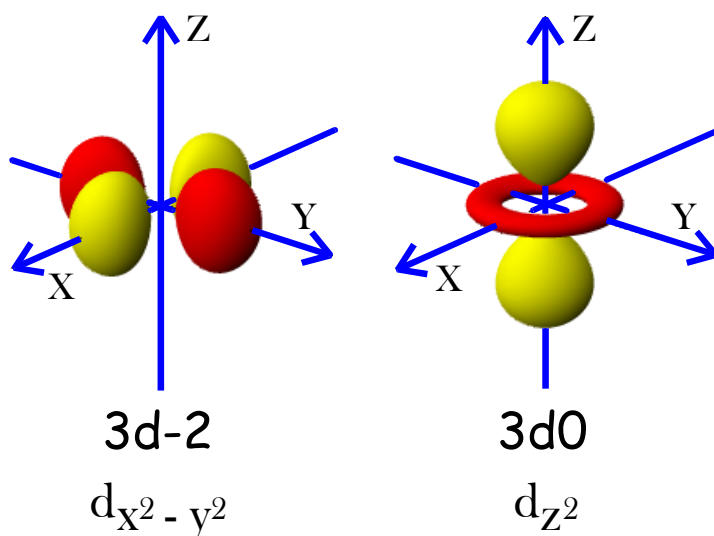


Figura 1.2.56. Orbitais 3d γ (ou e $_g$)

Há 5 orbitais d; apesar de terem todos a mesma energia, eles não são iguais entre si quanto à forma. Observe as figuras 1.2.55 e 1.2.56, que mostram os orbitais 3d. O orbital 3d₀, também chamado d_{z^2} , é diferente dos demais: tem dois lobos parecidos com um orbital 2p (note, porém, que ambos os lobos têm a mesma fase), mas incorpora um anel que constitui a outra fase. Tente imaginar as superfícies nodais, que são cônicas. Os outros quatro orbitais 3d têm todos a mesma forma (4 lobos, com dois planos nodais), e diferem apenas pela orientação no espaço: os orbitais 3d_ε têm os lobos situados entre os eixos (3 possibilidades diferentes), enquanto que o orbital $d_{x^2-y^2}$ tem os lobos *sobre* os eixos x e y.

A separação, mostrada nas figuras, entre orbitais d_ε e d_γ, é importante para um estudo detalhado das hibridizações e formações de complexos metálicos¹⁵, etc. Não vamos abordar esses aspectos aqui, vamos apenas fazer alguns breves comentários.

Dependendo de vários fatores, as hibridizações envolvendo orbitais d tanto podem ocorrer com os orbitais s e p da mesma camada como com orbitais s e p da camada seguinte. A geometria (distribuição no espaço) dos orbitais híbridos é a mesma, mas há autores que fazem questão de indicar, pela ordem dos símbolos, qual é o caso em questão. Quando são usados orbitais da mesma camada, escrevem os símbolos na ordem “spd” (por exemplo, sp^3d^2 para o complexo CoF_6^{3-} , que envolve orbitais 4s, 4p e 4d); quando orbitais d de uma camada formam orbitais híbridos com os orbitais s e p da camada seguinte, escrevem os símbolos na ordem “dsp” (por exemplo, d^2sp^3 para o complexo $Ti(H_2O)_6^{3+}$, que envolve orbitais 3d, 4s e 4p). Ambos os exemplos têm estrutura octaédrica (veja adiante).

Podemos, *em casos mais simples*, dizer qual é o tipo de hibridização de um átomo, em uma molécula ou íon, determinando o número de **conexões** ao átomo em questão. Para esta finalidade, uma **conexão** tanto pode ser um **átomo ligado** (independentemente do **número** de ligações: **um** átomo é **uma** conexão, seja sua ligação simples ou múltipla) como um **par de elétrons não ligantes**.

Tabela 1.2.3. Hibridizações

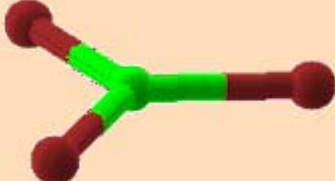
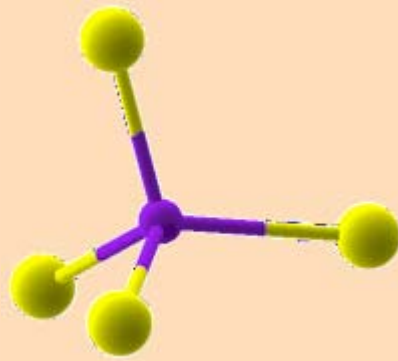
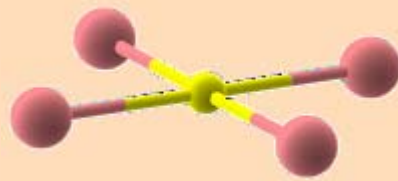
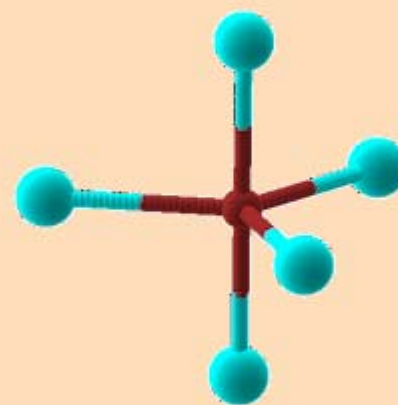
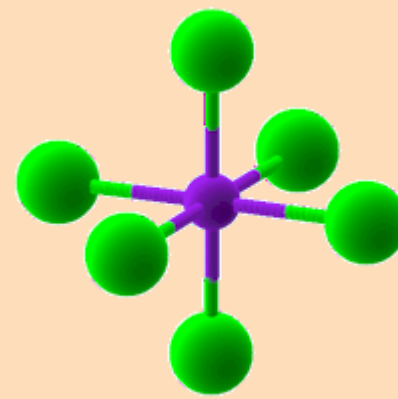
<u>Conexões</u>	<u>Hibridização</u>	<u>Forma</u>	<u>Ângulo</u>	<u>Exemplo</u>
6	d^2sp^3	Octaédrica	90°	SF ₆
5	dsp^3	Bipirâmide trigonal	90°, 120°	PCl ₅
4	sp^3	Tetraédrica	109,5°	CH ₄
3	sp^2	Trigonal planar	120°	BF ₃
2	sp	Linear	180°	BeH ₂

Existe ainda a hibridização dsp^2 , de forma quadrada planar (ângulos de 90°), que ocorre em alguns complexos como $Ni(CN)_4^{2-}$.

Em seguida, são mostradas as formas dos vários casos como modelos do tipo bola-e-vareta, com exemplos.

¹⁵ De acordo com a teoria do campo cristalino para formação de complexos, a aproximação dos ligantes gera um campo que desdobra os orbitais d em dois grupos de diferentes níveis de energia; para a estrutura octaédrica, os orbitais d_γ ficam com energia maior do que os orbitais d_ε; para a estrutura tetraédrica ocorre o contrário.

Tabela 1.2.4. Modelos de hibridizações

Hibridização	Geometria	Modelo	Exemplos	
sp	Linear		BeF ₂ CO ₂	
sp²	Trigonal planar		BF ₃ NO ₃ ⁻ CH ₃ ⁺ SO ₃ CO ₃ ²⁻	SO ₂ NO ₂ ⁻ O ₃ N ₃ ⁻ •NO ₂
sp³	Tetraédrica		CH ₄ NH ₃ H ₂ O SF ₂ ClO ₂ ⁻ PF ₃ SO ₃ ²⁻ BF ₄ ⁻ NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻	
dsp²	Quadrada planar		Ni(CN) ₄ ²⁻ PtCl ₄ ²⁻	
dsp³	Bipirâmide trigonal		PCl ₅ SF ₄ IF ₄ ⁻ TeCl ₄ ClF ₃ XeF ₂ I ₃ ⁻	
d²sp³	Octaédrica		SF ₆ BrF ₅ XeF ₄ ICl ₄ ⁻	

Naturalmente você percebe que, se tivermos uma hibridização d^*sp^y , o número de *conexões* deve ser $x + 1 + y$; se o número de ligantes for menor do que este, a diferença deve ser completada com pares de elétrons não ligantes. Na maior parte dos casos, devido à simetria das estruturas, não há questionamento possível sobre *em qual posição* devemos colocar os pares de elétrons, pois as posições são todas equivalentes nas estruturas trigonal planar e tetraédrica, por exemplo. Já na estrutura bipirâmide trigonal, há dois tipos diferentes de ligações, chamadas de axiais e equatoriais. Como você pode ver nas estruturas da figura 1.2.57, os pares de elétrons tendem a ocupar as posições equatoriais.

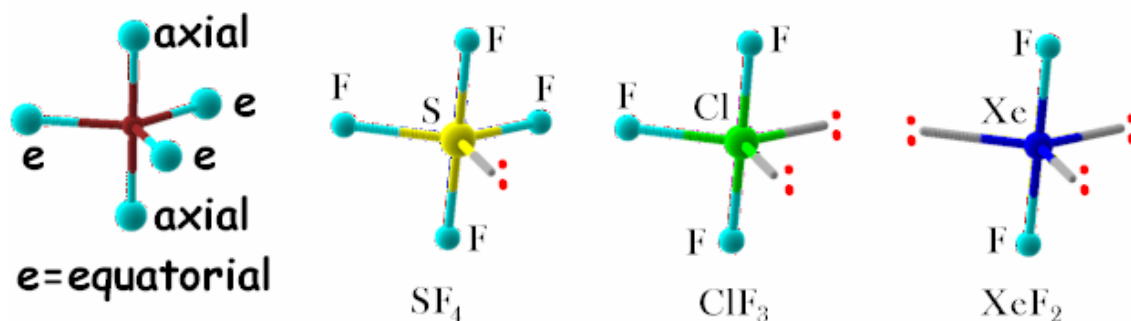


Figura 1.2.57. Bipirâmide trigonal – pares de elétrons não ligantes

A estrutura octaédrica é simétrica: se tivermos apenas um par de elétrons para colocar, tanto faz a posição escolhida, pois são todas iguais. Para adicionar um segundo par de elétrons, porém, a coisa muda de figura, pois há quatro posições adjacentes ao par de elétrons já presente, e uma posição oposta a ele. Veja a estrutura do XeF_4 na figura 1.2.58.

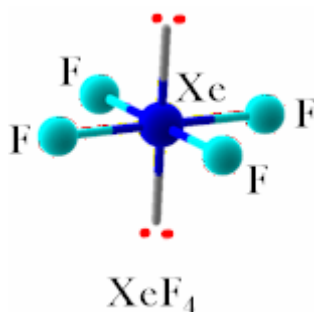


Figura 1.2.58. Estrutura octaédrica – pares de elétrons não ligantes

Problema 1.2.7. Existem dois complexos com geometria de quadrado plano com a mesma fórmula, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Represente a estrutura de cada um dos dois isômeros. Um deles é chamado de isômero *cis* e o outro de isômero *trans*. Você pode imaginar qual é qual?

Problema 1.2.8. Quantos compostos diferentes você acha que podem existir com a fórmula $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$?

Problema 1.2.9. A comparação dos ângulos entre as ligações nos compostos CH_4 , NH_3 e H_2O levou-nos, páginas atrás, à conclusão de que os pares de elétrons não ligantes ocupam um volume maior do que os orbitais de ligações com o hidrogênio (está lembrado? Veja a figura 1.2.36). Estude agora cuidadosamente as figuras 1.2.57 e 1.2.58, e veja se o posicionamento dos vários grupos poderia ser previsto com base na suposição de que os pares de elétrons ocupam um volume maior do que os orbitais de ligação com o flúor.

Problemas

1. Faça a distribuição dos elétrons nos orbitais para os átomos de lítio, berílio, fósforo, enxofre e cloro.
2. Verifique quais dos seguintes conjuntos de números quânticos são válidos: (a) $n = 1, \ell = 2, m = -1$; (b) $n = 3, \ell = 0, m = 0$; (c) $n = 2, \ell = 1, m = +1$; (d) $n = 4, \ell = -1, m = 0$; (e) $n = 3, \ell = 2, m = -2$. Para os conjuntos válidos, represente o orbital correspondente com letras (exemplo: $3d_{xy}$).
3. Você acha que O_3 deve ter estrutura de Lewis semelhante ao SO_2 ? Por quê?
4. Qual a hibridização do átomo central nos seguintes compostos (ou íons): H_2SO_4 , NH_4^+ , $COCl_2$, H_2SO_3 , HNO_2 , $HClO_2$, H_2CO_3 , HNO_3 , SO_2 , SO_3 ?
5. Um cloreto de acila ($RCOCl$) corresponde, estruturalmente, à substituição do grupo $-OH$ de um ácido carboxílico ($RCOOH$) por $-Cl$. Se você considerar os seguintes compostos como análogos aos cloretos de acila, a qual ácido corresponderia cada um deles: $SOCl_2$ (cloreto de tionilo), $COCl_2$ (fosgênio), $POCl_3$ (cloreto de fosforilo), PCl_3 (tricloreto de fósforo), SO_2Cl_2 (cloreto de sulfurilo)?
6. Se o momento de dipolo do CH_3Cl é 1,82 D, como se explica que o CCl_4 tenha momento de dipolo nulo? Baseado em sua explicação, as moléculas de CH_2Cl_2 e $CHCl_3$ devem ser polares ou não?
7. Sabemos que um elétron, para passar do nível $n = 2$ para o nível $n = 3$, no átomo de hidrogênio, absorve um fóton de comprimento de onda (λ) 656 nm. Se a energia de um fóton é hc/λ , qual a diferença de energia entre os níveis $n = 2$ e $n = 3$, em Joules? Se tivéssemos 1 mol de átomos, qual seria o valor dessa diferença de energia, em kJ/mol?
Dados: constante de Planck: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
velocidade da luz: $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
número de Avogadro: $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
8. Você acha que a diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p é igual, maior ou menor do que o valor calculado no problema anterior? Justifique. Sugestão: dê uma olhada na figura 1.2.5.
9. (a) Faça a distribuição eletrônica para os átomos de berílio, boro e carbono. (b) Quantas ligações covalentes com hidrogênio poderia fazer cada um desses átomos, se não ocorresse hibridização? (c) Quantas ligações covalentes com hidrogênio faz efetivamente cada um desses átomos (hibridizados)? (d) Seria correto afirmar que, nestes casos, cada elétron que foi promovido do orbital 2s para um orbital híbrido possibilitou a formação de mais uma ligação com hidrogênio?
10. Considere os seguintes valores de energia de dissociação das ligações: Be – H (200 kJ/mol); B – H (334 kJ/mol); C – H (338 kJ/mol). Se a diferença de energia entre o orbital s e o orbital híbrido (sp , sp^2 ou sp^3) é bem menor do que 182 kJ/mol (cf. problemas 7 e 8), você acha que seria compensadora, em termos energéticos, a promoção de um elétron do orbital 2s para um dos orbitais híbridos para, assim, possibilitar a formação de mais uma ligação com hidrogênio?
11. Faça, para os átomos de nitrogênio, oxigênio e flúor, o mesmo que você fez para o berílio, boro e carbono. Seria correto afirmar que, agora, a hibridização *não possibilita aumento* do número de ligações com hidrogênio? Sugira uma explicação para o fato de esses três elementos apresentarem hibridização sp^3 nos seus compostos com hidrogênio (NH_3 , H_2O e HF).
12. A diferença de eletronegatividade entre nitrogênio e hidrogênio é 0,84 (N mais eletronegativo) e a diferença entre nitrogênio e flúor é 0,94 (F mais eletronegativo). Assim, como NH_3 e NF_3 têm a mesma forma (o nitrogênio é sp^3 em ambos os casos), deveríamos esperar que essas moléculas tivessem momento de dipolo aproximadamente igual (ou até um pouco maior para o NF_3) em valor absoluto, apenas com sentido trocado, não? Mas os valores experimentais são de 1,47 D para NH_3 e apenas 0,24 D para o NF_3 . Explique isso. Sugestão: não haveria também um momento de dipolo entre o núcleo e o par de elétrons não ligante? Qual seria o sentido desse momento de dipolo?

Questões do provão

P1. (Provão 2000-1). Considere o seguinte conjunto de números quânticos $n=3$, $l=2$, $m=+1$. Sobre ele, é correto afirmar que:

- (A) o orbital em que se encontra o elétron apresenta um plano nodal.
- (B) o orbital em que se encontra o elétron apresenta dois planos nodais.
- (C) existem no máximo dois orbitais associados a esse conjunto de números quânticos.
- (D) existem no máximo dez elétrons associados a esse conjunto de números quânticos.
- (E) de acordo com a teoria quântica, esse conjunto é inválido

P2. (Provão 2000-5). O modelo da repulsão dos pares de elétrons na camada de valência (RPECV) permite prever o arranjo espacial dos pares de elétrons, ligantes e isolados, ao redor do átomo central em uma molécula ou íon. Entre as espécies químicas BF_3 – PCl_3 – SO_3 – ClF_3 , quais devem apresentar um mesmo arranjo espacial dos pares de elétrons ao redor do átomo central?

- (A) PCl_3 – ClF_3
- (B) PCl_3 – SO_3
- (C) SO_3 – ClF_3
- (D) BF_3 – SO_3
- (E) BF_3 – PCl_3

P3. (Provão 2000-16). Niels Bohr mostrou que a energia do elétron na n -ésima órbita do átomo de hidrogênio é dada pela equação: $E_n = -Rhc/n^2$, onde R é a constante de Rydberg, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. Considere que o espectro de emissão de átomos de hidrogênio excitados seja formado, apenas, por transições entre os níveis: n_1 , n_2 , n_3 e n_4 .

Qual das transições emite fótons de menor energia?

- (A) $n = 2 \rightarrow n = 1$
- (B) $n = 3 \rightarrow n = 1$
- (C) $n = 3 \rightarrow n = 2$
- (D) $n = 4 \rightarrow n = 2$
- (E) $n = 4 \rightarrow n = 3$



Parte Suplementar de 1.2

O Espectro Eletromagnético

A radiação eletromagnética é a forma geral de energia radiante que, para nossos sentidos e para nossos equipamentos de detecção, pode se apresentar em formas aparentemente tão diferentes como ondas de rádio, luz, ou os mortais raios γ . A constatação de que formas de radiação que parecem tão distintas são, na essência, a mesma coisa, ou seja, ondas eletromagnéticas diferindo apenas em frequência (ou comprimento de onda, o que dá na mesma, como você poderá confirmar logo adiante), consiste em um dos maiores triunfos da ciência.

Esta radiação consiste de dois campos oscilantes perpendiculares entre si, um campo elétrico e um campo magnético, ambos oscilando (mudando periodicamente sua intensidade) em direções perpendiculares à direção de deslocamento da onda, ou radiação. Para compreender tanta perpendicularidade junta é necessário estudar com certo cuidado a figura a seguir.

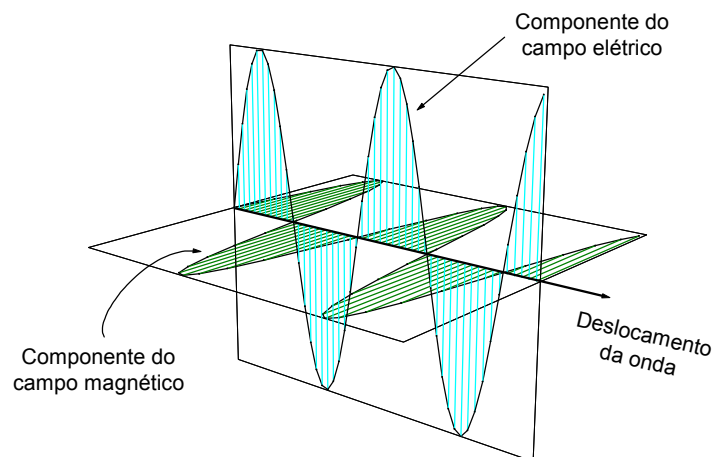


Figura 1.2.59. Componentes de uma onda eletromagnética

Como vamos utilizar esses conceitos de onda eletromagnética várias vezes, é interessante recordar alguns conceitos básicos sobre ondas. Pense em ondas simples,

como aquelas que se formam na superfície de um lago quando deixamos cair uma pedra. As ondas se *propagam* a uma certa **velocidade** V , que é uma medida da distância que a onda percorre na unidade de tempo (m/s)¹⁶. As ondas têm também uma **frequência**, muitas vezes simbolizada por f , que representa o número de oscilações *completas* que ocorrem na unidade de tempo. A unidade de frequência é um pouco desconcertante: em princípio seria *ciclos por segundo*, mas como “ciclos” não é unidade de nenhum tipo de grandeza, a unidade de frequência é apenas “por segundo”, ou s^{-1} ; esta unidade é também chamada de “Hertz”, Hz.

Em 1 segundo a onda faz f oscilações completas¹⁷ e percorre uma distância de V metros; o comprimento de cada oscilação completa, chamado **comprimento de onda** e usualmente simbolizado pela letra grega λ , será, claramente,

$$\lambda = \frac{V}{f}$$

O *período*, usualmente simbolizado por T , é o tempo necessário para a onda fazer uma oscilação completa. Demonstre que $T = 1/f$ (uma regra-de-três serviria?).

Para ondas eletromagnéticas a simbologia usual é um pouco diferente: usa-se c para a velocidade e, para a frequência, a letra grega ν . **Tome bastante cuidado para não confundir ν com v** . Como todas as radiações eletromagnéticas têm a mesma velocidade de propagação, esta é a que usualmente chamamos de velocidade da luz: $c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$, ou aproximadamente $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

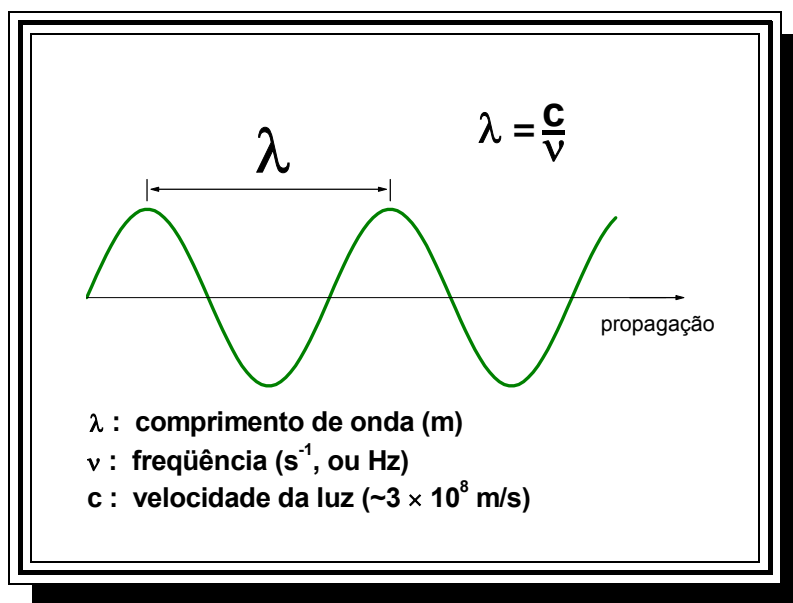


Figura 1.2.60. Grandezas fundamentais de uma radiação eletromagnética

¹⁶ As ondas na superfície do lago se propagam a uma fração de m/s; as ondas de som no ar têm uma velocidade de 340 m/s, e a radiação eletromagnética tem uma velocidade $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ no vácuo.

¹⁷ Que pode, evidentemente, ser um número fracionário.

Ondas de uma única frequência são funções *senoidais* do tempo. Isto quer dizer que a *intensidade* do que quer que seja que esteja variando¹⁸ aumenta e diminui com o tempo seguindo uma equação do tipo:

$$y = A \sin(2\pi\nu t - \phi)$$

Como demonstrado por Fourier, qualquer função *periódica* que não seja senoidal pode ser considerada como uma soma de funções senoidais, isto é, a onda correspondente é uma onda que consiste de várias frequências.

Vamos agora procurar esclarecer alguns pontos que costumam deixar os estudantes muito confusos quando se fala de ondas.

1. Em alguns textos as ondas são descritas pela função $\sin(x)$, enquanto outros usam $\cos(x)$. Nenhum problema, você sabe que as duas funções variam da mesma forma, tendo apenas uma diferença de fase entre elas. Demonstre você mesmo que $\sin(x) = \cos(x - \pi/2)$ (leia o item 2 a seguir), recorrendo a algum livro de trigonometria, se necessário, para se convencer definitivamente que as ondas podem ser descritas tanto pela função seno como pela função co-seno, bastando mudar a fase (ϕ). A propósito, se você tomar a fórmula de $\cos(a + b)$, poderá demonstrar que $\cos(2\pi\nu t + \phi) = \cos\phi \cos(2\pi\nu t) - \sin\phi \sin(2\pi\nu t)$, ficando assim claro que a onda pode também ser representada por uma combinação das funções seno e co-seno. Um princípio semelhante é utilizado na notação complexa de ondas, $e^{i2\pi\nu t} = \cos(2\pi\nu t) + i\sin(2\pi\nu t)$, que é muito útil para várias operações matemáticas, como a transformada de Fourier (usada, hoje, em vários tipos de espectroscopia).
2. Senos e co-senos são funções que se aplicam a *ângulos*; é conveniente expressar esses valores de ângulos sempre em *radianos* (quando você tem que definir a *fase*, por exemplo; observe que o termo $2\pi\nu t$ já está em radianos!)¹⁹ (lembrar que 2π radianos equivalem a 360°).
3. Como as ondas *oscilam* e se *propagam* ao mesmo tempo, a intensidade a que nos referimos acima (por exemplo, o deslocamento y do nível da água na onda do lago) depende tanto do *tempo* como da *posição* que observamos: ao mesmo tempo em que há uma crista num certo ponto, em outro ponto há uma depressão; e naquele ponto onde havia uma crista num certo momento, passa a haver uma depressão num momento posterior. A variável y , portanto, é função de *duas* variáveis independentes, do tempo t e da posição x ; quando temos, como acima, y em função de apenas uma variável, é *porque estamos pressupondo que a outra seja constante* (por exemplo, examinamos o nível da água do lago sempre no mesmo ponto, enquanto só o tempo varia; ou tiramos uma fotografia da superfície do lago para depois medir o nível de cada ponto, sendo que todos os níveis correspondem ao mesmo instante).

¹⁸ Na onda do lago, o que varia é o nível da água (sobe e desce); na onda de som, o que varia é a pressão local do ar (aumenta e diminui); na onda eletromagnética há dois campos variando simultaneamente: o campo elétrico e o campo magnético.

¹⁹ Aproveite para exercitar um pouco sua habilidade demonstrando que o termo $2\pi\nu t$ varia de 0 a 2π quando o tempo varia de 0 a T .

4. A *fase*, conforme as circunstâncias, pode ser quase irrelevante ou pode ser crucial. Se estivermos examinando uma onda senoidal isolada, a fase é apenas uma função do momento que escolhemos para marcar o tempo, ou do ponto de referência que utilizamos para medir as distâncias. Se, porém, tivermos duas ondas *de mesma amplitude e mesma frequência*²⁰ atingindo o mesmo ponto ao mesmo tempo, o resultado será completamente diferente conforme a relação das fases das duas ondas. Se elas estão *em fase*, isto é, y adquire seu valor máximo ao mesmo tempo nas duas ondas, a onda resultante fica com o dobro da amplitude naquele ponto; se elas estiverem com uma diferença de fase de π radianos, enquanto uma apresenta y máximo, a outra estará com y mínimo, e a soma será zero. Isto é chamado de *interferência* e é um dos fenômenos mais característicos de ondas. Veja, por exemplo, as figuras que mostram interferências entre ondas de água e ondas de luz (laser). Observando as ondas de água você percebe que a interferência é *construtiva* ou *destrutiva* conforme a distância do ponto a cada uma das duas fontes de onda (as ondas vão mudando de fase ao longo da distância). A interferência do laser foi feita, como um experimento simples para estudantes de colégio, fazendo o feixe de luz do laser atravessar duas fendas muito próximas uma da outra: cada fenda funciona como uma fonte de ondas luminosas, e as duas fontes produzem um resultado muito parecido com aquele das duas fontes que fazem ondas de água.

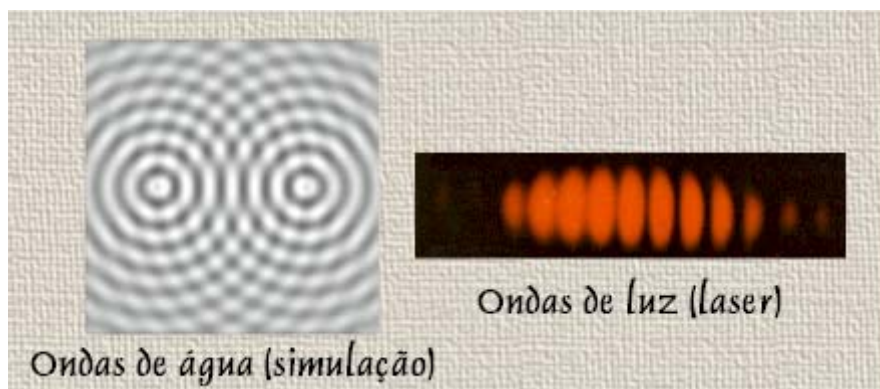


Figura 1.2.61. Interferência em ondas de água (simulação)²¹ e em ondas de luz (laser)²²

Nas figuras a seguir você pode ver uma ilustração das interferências construtiva e destrutiva na forma de gráficos das ondas.

²⁰ Estas condições foram colocadas aqui para especificar o exemplo que vamos analisar; duas ondas de frequências ou amplitudes diferentes também produzem resultados diferentes conforme a relação de fases das duas ondas.

²¹ As “ondas de água” foram simuladas em programa de computador. Você pode observar figuras similares provocando oscilação da água (em dois pontos próximos) em bacias, banheiras, etc., mas é muito difícil conseguir uma figura clara como a da simulação devido ao reflexo das ondas nas bordas da vasilha, que também interfere com as ondas que estão sendo geradas, produzindo figuras muito complexas. A solução óbvia seria utilizar uma vasilha bem grande, como uma piscina ou um lago; mas aí surgem outros problemas, como a oscilação da superfície provocada pelo vento, e problemas de posicionamento do observador.

²² Figura encontrada na Internet (<http://www.cavendishscience.org/phys/tyoung/tyoung.htm>), reproduzida aqui com gentil permissão de Walter Scheider.

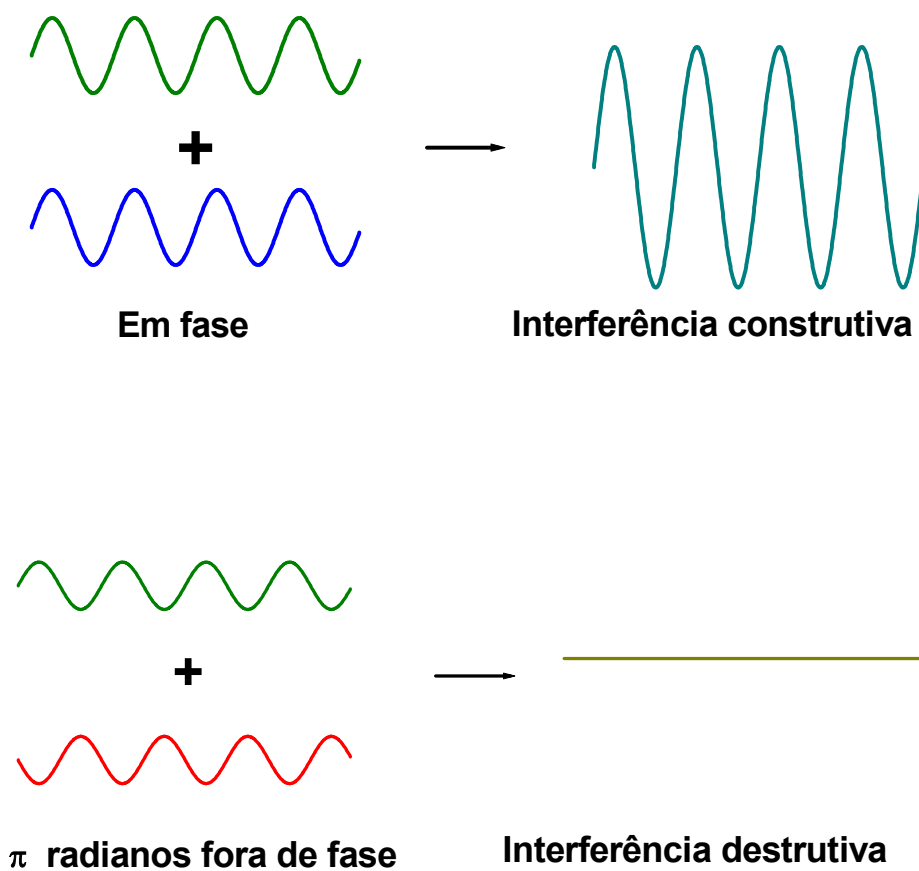


Figura 1.2.62. Interferência de ondas de mesma frequência e mesma amplitude (gráficos)

O resultado da interação entre duas ondas (interferência) pode ser muito variado, dependendo das relações entre as frequências, as amplitudes e as fases. Veja o caso dos *batimentos*, especialmente importantes para ondas sonoras, que ocorrem quando duas ondas de frequências ligeiramente diferentes interagem: o resultado é uma onda que varia em *amplitude* ao longo do tempo. Essa variação de amplitude tem uma frequência igual à diferença entre as duas frequências das ondas sonoras originais. Os batimentos são muito úteis para afinadores de instrumentos musicais.

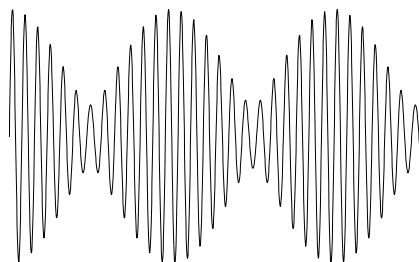


Figura 1.2.63. Batimento

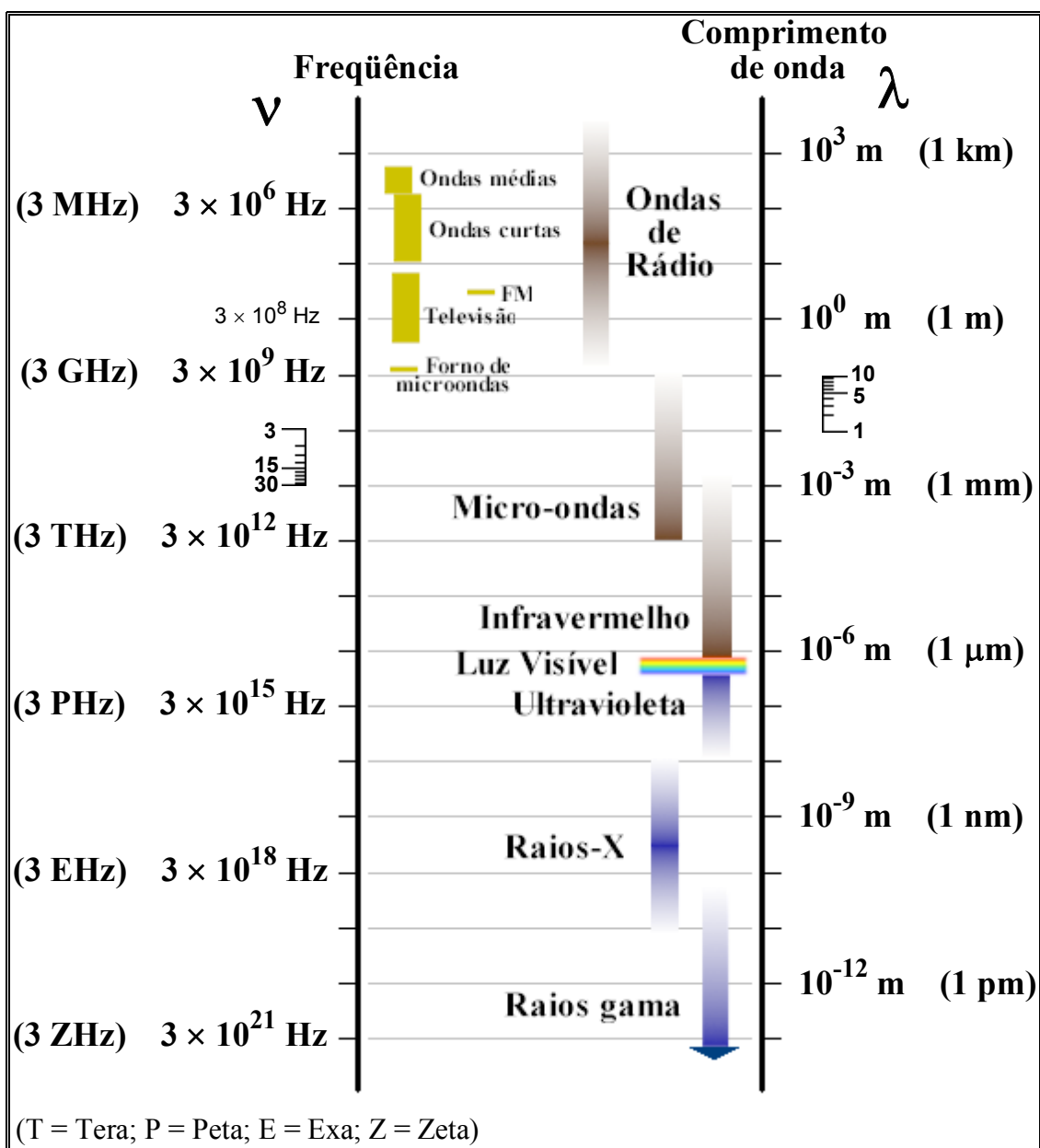


Figura 1.2.64. Espectro eletromagnético
(Observe que as escalas deste espectro são logarítmicas)

A seguir, você pode ver com maiores detalhes os comprimentos de onda correspondentes à luz visível. Note que as famosas sete cores do arco-íris foram reduzidas a seis, porque não se aceita mais que *anil* seja uma cor diferente de *azul*.

Tabela 1.2.5. Detalhamento do espectro para a luz visível

Cor	Faixa de λ (nm)
Vermelho	780 - 640
Laranja	640 - 600
Amarelo	600 - 560
Verde	560 - 500
Azul	500 - 450
Violeta	450 - 380

Você deve também compreender que esses valores não são rígidos, pois as diferenças entre as pessoas dificultam o estabelecimento de padrões (há pessoas que nem enxergam a luz de comprimento de onda de 385 nm, por exemplo).

Se você precisar de maiores detalhamentos do espectro eletromagnético, não há dificuldade de encontrar inúmeros detalhes em Handbooks.



Energias de ligação

Energia de ligação, também chamada *força de ligação*, é, em princípio, a quantidade de energia que é preciso fornecer para romper uma ligação química (ou, inversamente, é a quantidade de energia que se obtém, ou que se libera, quando a ligação química em questão é formada; observe que, segundo a prática habitual em Termodinâmica, esses dois valores seriam iguais apenas em valor absoluto, pois teriam sinais invertidos; a prática comum é usar sempre números **positivos** para *energia de ligação*). Antes de mais nada, você deve entender que os valores de energia de que estamos falando referem-se a *1 mol de substância* (é sempre kJ/mol, kcal/mol, etc.); não é hábito falar da energia envolvida na reação de uma única molécula. É muito importante compreender também que a *energia* de que falamos é uma grandeza **termodinâmica**, a *entalpia* (ΔH), sendo esta uma diferença de energia entre um estado inicial e um estado final; se quiséssemos considerar o que acontece entre esses dois estados, precisaríamos analisar aspectos **cinéticos** também, com considerações sobre energia de ativação e outros conceitos, como você verá mais tarde.

Infelizmente, na literatura há considerável confusão a respeito de energias de ligação e seus valores.²³ Para começar, há duas definições diferentes: *Energia de dissociação da ligação R-X*, usualmente simbolizada como $D^0(\text{R-X})$, e *Energia da ligação R-X*, usualmente simbolizada $E(\text{R-X})$. A *energia de dissociação da ligação* é bem mais popular (tem definição mais clara, há mais valores disponíveis, os valores são mais úteis para a maioria das finalidades, etc.), mas os autores em geral consideram a expressão “energia de dissociação da ligação” muito longa, e escrevem apenas “energia da ligação”, evidentemente contribuindo para confundir mais a situação. Neste texto evitaremos fazer essa abreviação.

Energia de dissociação da ligação R-X. É definida como o calor da reação



e é dada por $D^0(\text{R-X}) = \Delta H_f^0(\text{R}) + \Delta H_f^0(\text{X}) - \Delta H_f^0(\text{RX})$ onde ΔH_f^0 é o calor de formação da respectiva substância, como é normalmente definido em Termodinâmica (calor de formação a partir dos elementos no *estado padrão*). Lembre-se que “R” e “X” são considerados como entidades neutras em fase gasosa.

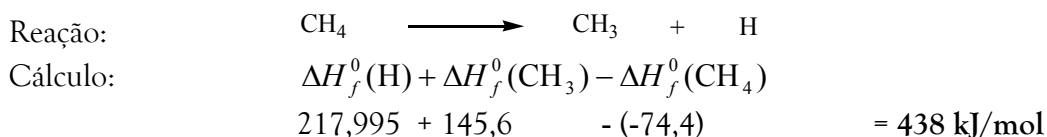
Como exemplo, vamos mostrar como calcular as energias de dissociação dos quatro hidrogênios do metano. Dados necessários (coletados em um “handbook”):²⁴

²³ Isto é uma situação comum em ciências experimentais: autores diferentes têm idéias diferentes sobre como definir ou como realizar medidas, uns são mais metódicos do que outros, uns dispõem de equipamentos melhores do que outros, etc. O resultado é uma situação um pouco caótica, com vários valores diferentes para uma mesma grandeza (às vezes com diferenças muito grandes), até que alguma instituição (tipo Instituto de Pesos e Medidas, IUPAC, etc.) se decida a assumir o encargo de definir métodos padronizados e avaliar resultados, recomendando métodos e valores para os cientistas.

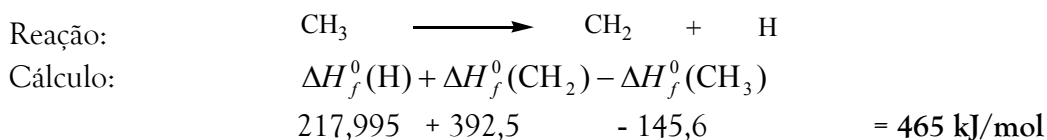
²⁴ Valores encontrados em kcal foram convertidos para kJ multiplicando por 4,184.

	ΔH_f^0 (kJ/mol)		ΔH_f^0 (kJ/mol)
CH ₄	-74,4	CH	596,35
CH ₃	145,6	H	217,995
CH ₂	392,5	C	716,67

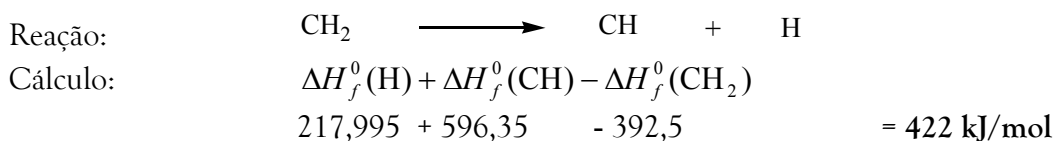
a) Energia de dissociação da ligação CH₃ – H.



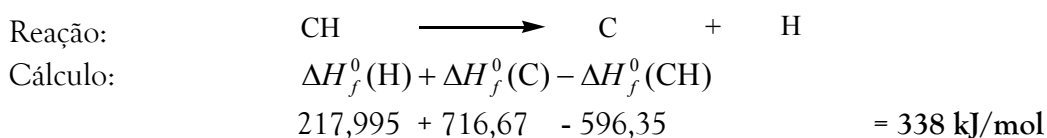
b) Energia de dissociação da ligação CH₂ – H.



c) Energia de dissociação da ligação CH – H.



d) Energia de dissociação da ligação C – H.



Observe que, apesar de as quatro ligações C – H no metano serem iguais (de acordo com muitas evidências experimentais), temos valores diferentes de energia de dissociação para cada hidrogênio que se retira, porque cada reação de dissociação tem um material de partida (e um dos produtos) diferente. Compreenda bem, no entanto, que isto **não contraria** a hipótese de igualdade entre os quatro hidrogênios do metano pois, para o primeiro hidrogênio que se dissocia a energia é de 438 kJ/mol para **qualquer dos quatro**; para retirar agora um dos três hidrogênios que restaram (novamente, **qualquer** dos três) a energia é diferente porque estamos retirando hidrogênio do CH₃, não mais do CH₄.

Note também que a soma desses quatro valores encontrados,

$$438 + 465 + 422 + 338 = 1663 \text{ kJ/mol},$$

é igual ao calor de atomização do metano como você verá em seguida.

Energia da ligação R - X. Esta é bem mais difícil de definir de maneira generalizada. Vamos fixar nossa atenção apenas no caso do metano. O raciocínio que se aplica é o seguinte: como o metano contém um total de 4 ligações C - H, e *essas ligações são todas iguais*, então a energia de cada ligação C - H é igual a $\frac{1}{4}$ do calor de *atomização* do metano, ou seja, do calor da seguinte reação:



Podemos calcular o calor de atomização a partir do calor de *formação* ou do calor de *combustão* do metano.

a) Calor de atomização do metano a partir do calor de formação.

	ΔH_f^0 (por mol) (kJ/mol)		ΔH (total) (kJ)
$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{grafite}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$	+ 74,4	$\times 1 =$	74,4 +
$\text{C}(\text{grafite}) \longrightarrow \text{C}(\text{g})$	+716,67	$\times 1 =$	716,67
$2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{H}(\text{g})$	+217,995	$\times 4 =$	871,98
$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g})$			1663 kJ/mol

b) Calor de atomização do metano a partir do calor de combustão.

	ΔH_f^0 (por mol) (kJ/mol)		ΔH (total) (kJ)
$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890,8	$\times 1 =$	-890,8 +
$\text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{grafite}) + \text{O}_2(\text{g})$	+393,5	$\times 1 =$	393,5
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	+285,8	$\times 2 =$	571,6
$\text{C}(\text{grafite}) \longrightarrow \text{C}(\text{g})$	+716,67	$\times 1 =$	716,67
$2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{H}(\text{g})$	+217,995	$\times 4 =$	871,98
$\text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g})$			1663 kJ/mol

A energia da ligação C - H no metano, portanto, é

$$E(\text{CH}_3 - \text{H}) = 1663/4 = 416 \text{ kJ/mol.}$$

Observe que este valor pode ser considerado como a média dos quatro valores diferentes de energia de dissociação.

Naturalmente, você percebe que para moléculas diatômicas tanto faz usar a *energia de dissociação da ligação* como a *energia da ligação*, pois o valor será o mesmo. Antes, porém, que você se sinta tentado a concluir que seria melhor usar a *energia da*

ligação, considere a seguinte questão: como é que se faz para determinar as *energias de ligação* em moléculas como o etano, que tem dois tipos diferentes de ligação? E quando houver dezenas ou até centenas de tipos de ligação diferentes, como ocorre em muitas moléculas orgânicas?

É por essas razões, entre outras, que neste texto usaremos apenas energias de dissociação das ligações. Com relação às mencionadas diferenças de valores, procuraremos utilizar os valores que provenham de “handbooks” mais confiáveis, os valores que são utilizados com mais frequência, etc. Para ajudá-lo a formar sua própria idéia da amplitude das diferenças que são encontradas, é apresentada a seguir uma tabela com valores de energia de dissociação para algumas ligações que têm interesse para nós, valores esses que foram coletados de várias fontes diferentes.

Tabela 1.2.6. Energia de dissociação de ligação (kJ/mol)

	CH ₃ – H	CH ₃ – CH ₃	CH ₂ = CH ₂	CH ≡ CH
Fonte 1	435	368	616	828
Fonte 2		347	598	812
Fonte 3			682	
Fonte 4 (faixa)	400 – 415	345 – 355	610 – 630	835
Fonte 5		347	607	
Fonte 6	435	376	720	962
Fonte 7		368	682	962
Fonte 8	413	348	614	839
Fonte 9	414	348	611	837
Fonte 10	415	345	615	835
Fonte 11		368	611	820
Fonte 12		347	610	836

Energia de dissociação heterolítica da ligação R-X.

Para complicar um pouco mais as coisas, existe ainda um outro tipo de energia de ligação, que deveria, em princípio, ser considerada quando temos uma ruptura *heterolítica* da ligação (uma ruptura em que **ambos** os elétrons da ligação vão para o mesmo átomo). Simbolizada usualmente como $D^0(R^+X^-)$, corresponde à energia necessária para produzir a seguinte transformação, *em fase gasosa*:



Numericamente o valor de $D^0(R^+X^-)$ é igual à soma da energia de dissociação da ligação [$D^0(R-X)$] com a energia de ionização adiabática do radical $R^{\bullet}$ **menos** a afinidade eletrônica do radical $X^{\bullet}$.

$$D^0(R^+X^-) = D^0(R-X) + IP_R - AE_X$$

$D^0(R^+X^-)$: energia de dissociação heterolítica da ligação

$D^0(R-X)$: energia de dissociação homolítica da ligação

IP_R : potencial de ionização de $R^\bullet$

AE_X : afinidade eletrônica de $X^\bullet$

Examinando cuidadosamente essas fórmulas, você poderá facilmente concluir que, em geral, devemos esperar valores diferentes para $D^0(R^+X^-)$ e $D^0(X^+R^-)$, pois os potenciais de ionização e as afinidades eletrônicas são, em geral, diferentes para $R^\bullet$ e para $X^\bullet$.

Você compreendeu o cálculo acima? É bem simples: corresponde a considerar a transformação em três diferentes etapas, e fazer a soma algébrica das energias correspondentes:

TRANSFORMAÇÃO	ENERGIA
$RX \longrightarrow R^\bullet + X^\bullet$	$D^0(R-X)$
$R^\bullet \longrightarrow R^{\oplus} + e$	IP_R
$X^\bullet + e \longrightarrow X^{\ominus}$	AE_X
$RX \longrightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus}$	$D^0(R-X) + IP_R - AE_X$

A afinidade eletrônica tem que ser subtraída (ou seja, tem sinal diferente do sinal das outras grandezas) como resultado das convenções estabelecidas para esses sinais. Não fique preocupado em encontrar significado físico para isso, é apenas convenção.

Note que, comumente, os valores de $D^0(R-X)$ encontrados nos “handbooks” são dados em kJ/mol (ou kcal/mol), enquanto que os valores de IP e de AE são freqüentemente fornecidos em elétrons volt; lembre-se que $1 \text{ eV} = 96,48 \text{ kJ/mol}$.

Exemplo: calcular a energia de dissociação heterolítica de $CH_3 - F$.

Dados:

$D^0(CH_3 - F)$	= 452 kJ/mol
IP_{CH_3}	= 9,84 eV
AE_F	= 3,40119 eV

Solução: $D^0(CH_3^+F^-) = 452 + (9,84 - 3,40119) \times 96,48$
 $= 1073 \text{ kJ/mol}$

Observe como a energia de dissociação heterolítica é muito maior do que a energia de dissociação homolítica. Isto é natural, pois a dissociação heterolítica envolve, além da quebra da ligação química, uma energia considerável para separar as cargas de sinais contrários (que se atraem mutuamente e se opõem à separação).

No entanto, há dois aspectos que você deve considerar cuidadosamente antes de tentar utilizar esses valores para tirar conclusões sobre reatividade.

1. Os altos valores de energia de dissociação heterolítica das ligações poderiam dar-lhe a impressão de que a ruptura heterolítica é, em geral, um processo de difícil ocorrência. ***Isto não é verdade.*** Estes valores são para rupturas heterolíticas ***em fase gasosa***; este, sim, é um processo de difícil ocorrência. Mas a maior parte das reações orgânicas é feita em fase líquida, em solução; as energias para rupturas heterolíticas nessas circunstâncias ***são muito menores*** porque há forte estabilização, por solvatação, dos íons formados. Os valores de $D^0(R^+X^-)$, portanto, pouco têm a nos dizer nos casos de reações em solução, que constituem a maior parte dos casos na química orgânica.

Como exemplo, considere a energia de dissociação heterolítica da ligação H - Cl, $D^0(H^+Cl^-) = 1394 \text{ kJ/mol}$: este é o valor da energia que seria necessário *fornecer* para promover a ruptura heterolítica da ligação H - Cl. Este valor é muito alto, indicando que esta é uma ruptura muito difícil. Porém, lembre-se de que estamos aqui falando do ***gás*** HCl; de fato, em fase gasosa não há praticamente nenhuma ionização do HCl, em perfeito acordo com a conclusão que se tira pelo alto valor da energia de dissociação heterolítica.

No entanto, sabemos que em água o HCl sofre ruptura heterolítica com grande facilidade, em uma reação ***exotérmica*** (não só não requer, como ainda ***fornece*** energia), ficando praticamente todo dissociado.

Você percebe, pelo exemplo do HCl, como você pode ser enganado facilmente pelo valor da energia de dissociação heterolítica: uma reação tão difícil que até parece impossível de fazer em fase gasosa, torna-se uma reação extremamente fácil, que ocorre espontaneamente, em fase aquosa. Isto, naturalmente, é porque a energia obtida na formação dos íons H_3O^+ , e na solvatação desses íons e dos íons Cl^- , compensa largamente a energia necessária para fazer a ruptura heterolítica do HCl.

2. Em química orgânica, o principal uso dessas energias de ligação é para efeitos de comparação: comparando as energias de C - H com C - Cl e com C - Br, e de Cl - Cl com Br - Br e H - Cl com H - Br, podemos tirar conclusões sobre a reatividade ***comparativa*** do cloro e do bromo para certas reações. Nesses casos, o que realmente importa é a ***diferença*** de energia entre as ligações que estamos comparando (por exemplo, entre as ligações C - Cl e C - Br). Mesmo que a ruptura envolvida seja heterolítica, podemos freqüentemente chegar a conclusões corretas comparando as energias de dissociação homolítica. Uma das razões para isto é que muitas vezes não há grandes diferenças de potenciais de ionização ou de afinidades eletrônicas entre as várias espécies envolvidas, de forma que as diferenças entre as energias de dissociação heterolítica ou homolítica são mais ou menos as mesmas. Compare, por exemplo, os valores mostrados a seguir.

Valores em kJ/mol

R - X	D ⁰ (R-X)	Diferença	D ⁰ (R ⁺ X ⁻)	Diferença
C - F	485		1106	
C - Cl	328	> 157	929	> 177
C - Br	276	> 52	901	> 28
C - I	220	> 56	874	> 27
F - F	155		1508	
Cl - Cl	242	> -87	1145	> 363
Br - Br	193	> 49	1008	> 137
I - I	151	> 42	864	> 144
H - F	567		1551	
H - Cl	431	> 136	1394	> 157
H - Br	366	> 65	1354	> 40
H - I	299	> 67	1316	> 38

Em quase todos os casos, bromo/iodo $\approx$ cloro/bromo, mas flúor/cloro é maior. Apenas no caso da comparação de F - F com Cl - Cl é que temos resultados diferentes para energias de dissociação homolítica e heterolítica. Você não deve, porém, concluir que usando as energias de dissociação heterolítica os resultados seriam mais exatos. Conforme mostrado com o exemplo do HCl, as modificações introduzidas pelos solventes podem ser muito grandes; naturalmente, não podemos esperar que elas sejam iguais para as várias substâncias e, portanto, o uso de energias de dissociação heterolítica está igualmente sujeito a erros e enganos.

Para obter resultados exatos seria necessário utilizar valores de energia que correspondessem precisamente ao processo que estivesse sendo considerado (por exemplo, usando energias de dissociação heterolítica, mas computando também as energias de solvatação, etc., dos íons que estivessem sendo formados). Naturalmente, ficaríamos aí com resultados que só se aplicariam àquele caso específico, e não poderíamos generalizar as conclusões.

Isto não seria condizente com nossos objetivos de aprendizagem ou de compreensão da química orgânica. Para bem aprender ou compreender um complexo conjunto de fenômenos, devemos sempre procurar explicar o maior número possível de fatos utilizando o menor número possível de princípios ou valores. Podemos nos aproximar um pouco mais desses objetivos fazendo as seguintes considerações simplificadoras:

1. A energia de dissociação heterolítica é na verdade constituída de três partes: a energia de dissociação homolítica, o potencial de ionização e a afinidade eletrônica.
2. A energia de dissociação homolítica constitui a parte invariável deste conjunto, no sentido de que é sempre necessário fornecer a energia de dissociação homolítica para quebrar uma ligação química, e **esta energia não**

pode normalmente ser compensada pelo meio reacional. Com isto queremos dizer que a energia necessária para fazer uma ruptura homolítica não pode ser compensada, por exemplo, pelo solvente; em outras palavras, a ruptura homolítica de uma ligação não fica mais fácil ou mais difícil quando trocamos o solvente da reação. A ruptura homolítica requer sempre a mesma quantidade de energia, quer a reação seja feita em fase gasosa ou líquida, em qualquer solvente.

3. A ruptura heterolítica, por outro lado, sofre enorme influência do meio reacional, mas envolve sempre a energia necessária para fazer a ruptura homolítica, de qualquer maneira.

É pelas razões expostas acima que, na maior parte deste texto, usaremos principalmente as energias de dissociação homolítica para comparar reatividades, mesmo quando as reações envolverem rupturas heterolíticas.

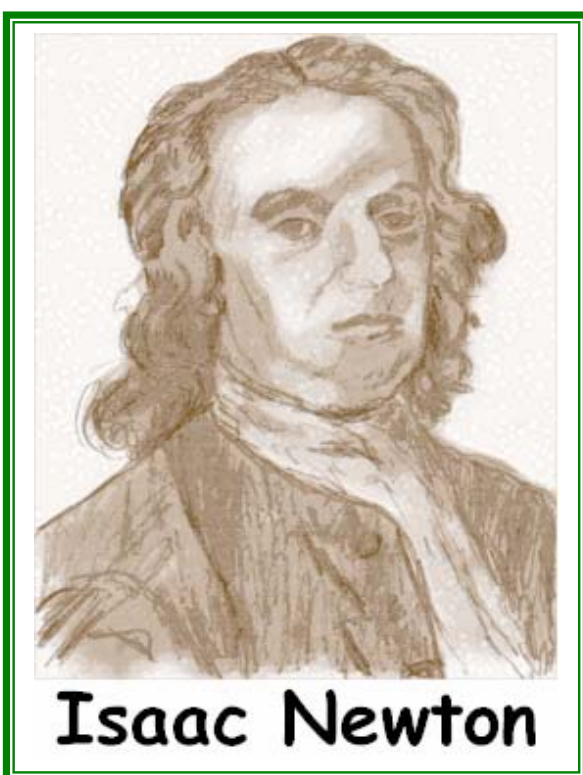


A Origem dos Quanta

Em um curto período de 20-50 anos entre o final do século 19 e o início do século 20 foram feitas descobertas extraordinárias que revolucionaram a Ciência, e que vale a pena examinar com maiores detalhes dentro de uma perspectiva histórica.

Esta afirmativa não implica, de forma alguma, em qualquer menosprezo pelo trabalho dos cientistas de qualquer outra época. O que ocorre é que uma série de problemas aparentemente insolúveis foram se acumulando até que, naquele período, os cientistas se viram obrigados a desenvolver um novo conceito básico, o conceito da *dualidade*, para resolver os problemas. Este novo conceito, extremamente importante para nós, químicos, é tão abstrato e tão distante de nossa “realidade” cotidiana que todos temos grandes dificuldades para aceitá-lo, até hoje.

É por isso que dedicamos essa atenção especial a esse período: tomar um contato mais íntimo com os problemas, verificar com nossos próprios olhos que não parece haver outra solução possível para eles, torna-nos mais tolerantes, e passamos a aceitar com maior tranquilidade essa estranha *dualidade*.



Isaac Newton achava que a luz seria constituída por uma seqüência de partículas, e tinha explicações para vários dos fenômenos luminosos baseadas em sua teoria. Nos anos que se seguiram, porém, os cientistas foram abandonando essa idéia em favor da teoria ondulatória; fenômenos como a interferência e a difração são facilmente explicados admitindo-se que a luz é uma onda eletromagnética, e no final do século 19 a teoria corpuscular já havia sido completamente abandonada há tempos.

Entre 1880 e 1900 havia alguns problemas incomodando fortemente os físicos da época. O efeito fotoelétrico havia sido recentemente descoberto e desafiava de maneira irritante as explicações. O efeito fotoelétrico consiste na emissão de

elétrons da superfície de um metal (no vácuo) quando este é atingido por luz ultra-violeta ou visível: parece simples de explicar, trata-se apenas da transferência de energia da radiação luminosa para os elétrons, que assim adquirem energia cinética suficiente para abandonar o corpo metálico. O problema é que seria de se esperar que, ao aumentar a intensidade da radiação, os elétrons saíssem com maior energia, *mas isso não acontece*; mantendo a frequência da radiação e aumentando sua intensidade, *mais* elétrons saem do metal (num certo período de tempo), mas a energia média de cada elétron continua a ser a mesma. Por outro lado, quando se aumenta a frequência da radiação mantendo a intensidade constante, aí os elétrons saem com energia maior! Ainda por cima, quando se diminui a frequência da radiação, chega-se a um ponto em que nenhum elétron sai do corpo metálico, *não importando aí a intensidade da radiação!!*

Um outro problema contemporâneo era o da “radiação do corpo negro”, que parece um experimento todo esquisito, mas você pode pensar nele simplesmente como se estivesse observando a radiação luminosa de uma lâmpada comum de filamento

de tungstênio²⁵; trata-se da radiação eletromagnética emitida por qualquer corpo quente. Você já deve ter visto a “resistência” avermelhada de um fogareiro elétrico, ou um ferro aquecido ao rubro pelo mecânico enquanto faz uma solda; estes corpos estão a temperaturas relativamente baixas (500-1000 °C); o filamento da lâmpada pode ir a 1500-2000 °C, dependendo do tipo, e sua luz é mais branca e muito mais intensa (mais “clara”).

Os físicos podiam, na época, medir a intensidade da radiação em cada frequência, com o auxílio de espectrômetros. Depois faziam gráficos como os da figura a seguir, e tiravam interessantes conclusões ao comparar os gráficos feitos para diferentes temperaturas do corpo.

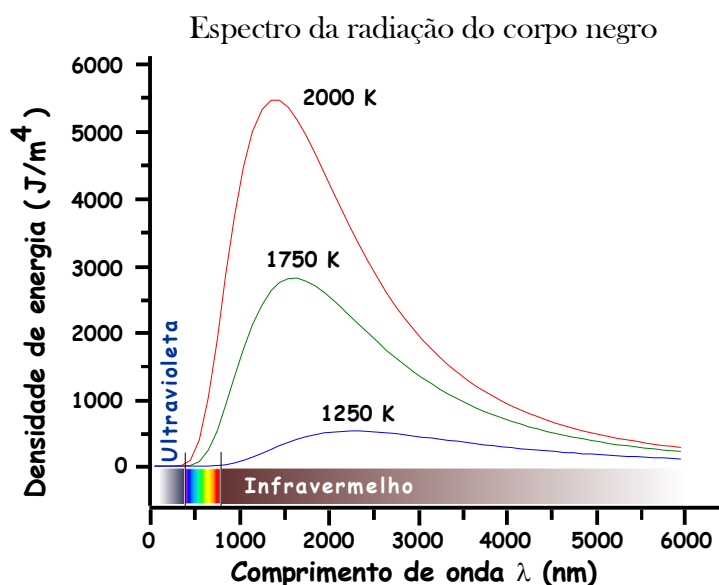


Figura 1.2.65. Radiação do corpo negro

$$f(\lambda, T) = \frac{8\pi hc \lambda^{-5}}{\exp(hc / \lambda kT) - 1}$$

$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ = constante de Planck

$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ = constante de Boltzmann

$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$ = velocidade da luz

λ = comprimento de onda (m)

T = temperatura absoluta (K)

O problema aparecia quando se tentava deduzir a forma desses gráficos a partir das teorias básicas então aceitas. Presumia-se que a luz emitida pelo corpo era gerada pelas oscilações dos elétrons no objeto, da mesma forma que as oscilações dos elétrons em uma antena emite ondas de rádio. A partir disso era possível deduzir qual deveria ser a forma do gráfico, mas a equação encontrada somente simulava bem o espectro para comprimentos de onda grandes (infra-vermelho), e falhava completamente na região do visível e do ultra-violeta. Havia também uma equação empírica (deduzida a

²⁵ “Corpo negro” é apenas um refinamento, uma idealização do experimento, para evitar mistura e confusão entre a radiação *emitida* pelo corpo e a *refletida* por ele. A melhor aproximação prática do corpo negro ideal é um forno com um pequeno furo: o furo, que não reflete praticamente nada, é o corpo negro.



Max Planck

partir dos dados experimentais) que simulava bem o espectro na região de comprimentos de onda curtos, mas falhava para comprimentos de onda maiores.

Max Planck, em 1900, foi quem encontrou a solução para este problema, com uma equação que se ajustava a todo o espectro. Para chegar a essa brilhante solução, Planck teve que fazer uma pressuposição muito pouco ortodoxa: a de que seus “osciladores” no corpo quente não poderiam oscilar a qualquer amplitude, mas apenas em amplitudes determinadas; as energias correspondentes (a energia é função da amplitude) teriam que ser múltiplos inteiros de uma energia fundamental, caracterizada por uma frequência própria do oscilador (ν) e uma constante (h), que passou depois a ser conhecida como *constante de*

Planck.

A solução de Planck era despretensiosa; sua intenção era apenas de explicar as curvas de radiação do corpo negro, e ele mesmo não tinha muita confiança em



Albert Einstein

suas revolucionárias suposições. Foi Albert Einstein que percebeu o alcance dessas suposições e propôs que a radiação luminosa seria quantizada, isto é, consistiria de pequenos pacotes de energia (que chamamos de fótons), com energia $h\nu$: com essa hipótese ele mostrou que era possível explicar *não só a radiação do corpo negro, como também o efeito fotoelétrico*.

De fato, se um elétron tem que absorver energia luminosa incorporando um fóton inteiro, sua energia só pode aumentar de $h\nu$; todos os fótons de uma radiação de frequência única têm a mesma energia, por isso o aumento da intensidade da radiação (que significa um aumento no número de fótons por segundo, mas cada fóton tendo sempre a mesma energia) não resulta em aumento da energia de cada elétron. Por

outro lado, ao aumentar a *frequência* da radiação, aumenta-se a energia $h\nu$ dos fótons, resultando em maior energia dos elétrons. E quando a frequência é reduzida abaixo de certo valor, seus fótons não têm mais a energia necessária para retirar o elétron do metal.

Esses desdobramentos, porém, não significam verdadeiramente um retorno à antiga teoria corpuscular de Newton, porque a natureza *ondulatória* da luz é mantida; temos aqui, na realidade, o início de uma nova maneira de definir a natureza de

uma entidade, às vezes chamada de *dualidade onda-partícula*: a radiação luminosa teria que ser uma onda eletromagnética, mas descontínua, distribuída em partículas, ou pulsos, de energia $h\nu$. Só assim se conseguia explicar todos os fenômenos luminosos conhecidos.²⁶

Vamos agora voltar nossa atenção para um outro problema contemporâneo, que nos interessa mais de perto, por envolver a estrutura do átomo: os espectros de emissão e de absorção dos elementos.

Você certamente já reparou que todos esses problemas estão fortemente interligados: todos tratam, de alguma forma, da relação ou interação entre luz e matéria. Podemos gerar luz por aquecimento de um corpo sólido ou líquido, obtendo um espectro contínuo (radiação do corpo negro); ou por aquecimento de um corpo gasoso, obtendo um espectro de raiais; descarga elétrica em um gás também gera luz em forma de espectro de raiais, isto é, apenas algumas frequências são geradas. E o efeito fotoelétrico trata da emissão de elétrons, que abandonam um corpo metálico por ação da luz.

A maneira mais simples de obter um espectro de emissão é introduzindo um composto volátil na chama de um bico de Bunsen. Dispersar a luz com um prisma é um processo muito complicado para empreender em casa nalgum fim de semana ocioso, mas você pode facilmente observar luzes fortemente coloridas introduzindo sal úmido, depositado na ponta de um garfo, no interior da chama do fogão a gás.

Os espectros dos elementos são amplos e incluem raiais na região do infravermelho (série de Paschen, 1908), do ultravioleta (série de Lyman, 1914) e outras; mas no tempo de que estamos falando (1880 – 1900) apenas se conhecia o que hoje chamamos de série de Balmer, que se situa na região da luz visível. O espectro de hidrogênio (que pode ser obtido com uma lâmpada de hidrogênio semelhante às lâmpadas de mercúrio que se usam na iluminação das ruas, mas contendo hidrogênio ao invés de vapor de mercúrio, e sem a camada fluorescente) então conhecido consistia de apenas 4 raiais, como na figura a seguir.

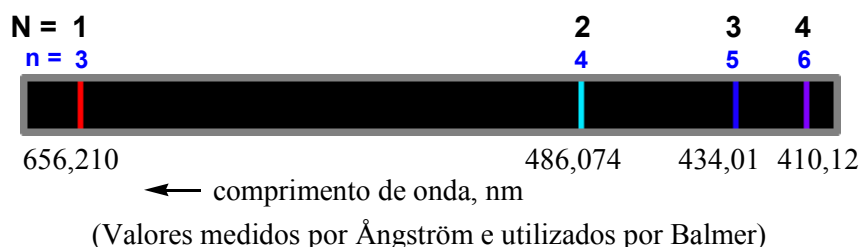


Figura 1.2.66. Espectro do hidrogênio na região do visível, como era conhecido no tempo de Balmer

Observação: as raiais dos espectros são normalmente muito finas; aqui elas foram ligeiramente alargadas para melhorar a visibilidade.

Muitas tentativas foram feitas por muitos físicos para encontrar algum tipo de fórmula que relacionasse essas quatro linhas umas com as outras de alguma forma. Sem nenhum sucesso.

Em 1885 a resposta veio, fornecida por Balmer, um professor de matemática de 65 anos de idade que lecionava simultaneamente em uma escola secundária e em uma universidade na Suíça! A fórmula proposta por Balmer era a seguinte:

²⁶ Às vezes algumas pessoas brincam dizendo que a luz deve ser considerada como onda às segundas, quartas e sextas, e como partículas às terças, quintas e sábados, sendo o domingo um dia de descanso. Como brincadeira tudo é válido, mas você deve ter presente que a “partícula” aqui incorpora o conceito de onda, pois a energia desta partícula é $h\nu$; você conhece alguma frequência sem onda?

$$\lambda = 364,56 \times \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \quad n = 3, 4, 5 \text{ ou } 6$$



Cada valor de n colocado na fórmula fornece λ para uma das linhas espectrais com notável exatidão.

Será muito instrutivo fazermos aqui uma pequena digressão, começando com a pergunta: como será que Balmer encontrou essa sua fórmula?

Antes de pensar especificamente na solução de Balmer, vamos examinar os métodos geralmente usados pelos cientistas experimentalistas para encontrar relações entre grandezas. O problema já começa aí: relação entre *quais* grandezas? Aparentemente só temos uma grandeza, que é o comprimento de onda, e vamos tentar relacioná-la com o quê?

O que provavelmente incomodava os cientistas é que, ao examinar o espectro, parece-nos haver uma certa regularidade na distribuição das raiais, com a distância entre duas raiais

consecutivas diminuindo constantemente quando vamos da vermelha para a última azul (ou violeta?)²⁷ (assim como as linhas de um papel logarítmico).

Para verificar se existe alguma regularidade, uma maneira muito prática e eficiente consiste em fazer um gráfico, como o da figura a seguir.

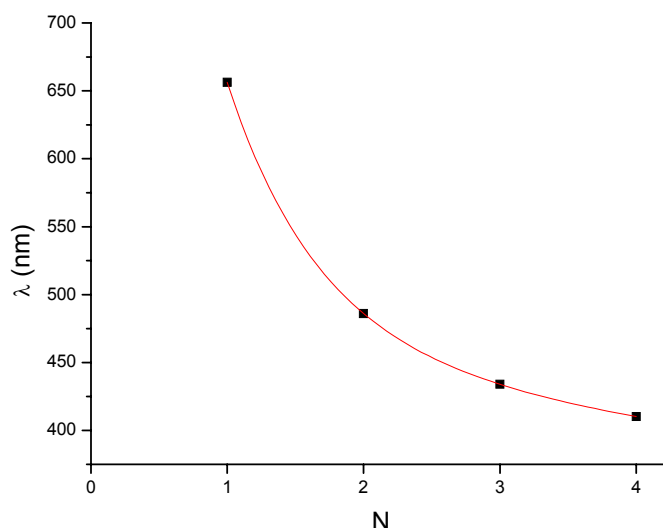


Figura 1.2.67. Comprimento de onda versus n° de ordem

²⁷ “Regularidade”, aqui, significa que a diminuição do intervalo entre as linhas seguiria alguma lei determinada e válida para todos os intervalos, não quer dizer que os intervalos seriam iguais.

Note que no eixo horizontal foi colocado simplesmente um *número de ordem* para a raia correspondente. O gráfico regular (com os quatro pontos se ajustando a uma curva suave, e não espalhados irregularmente pela superfície do gráfico) indica que deve haver alguma relação matemática definida entre o comprimento de onda λ de cada raia e seu *número de ordem* N , por mais estranho que isso possa parecer.

A partir daí o problema se torna extremamente trabalhoso, apesar de simples em princípio. Uma maneira de encontrar a relação é ficar fazendo transformações matemáticas com λ e N (por exemplo, tomamos o quadrado de um, de outro ou de ambos; depois vamos para o inverso, o logaritmo, ou o seno, etc.) e colocando os resultados em gráficos até encontrar uma linha reta. Como sabemos a equação da reta, podemos deduzir deste gráfico a relação matemática entre as duas grandezas.

Como já sabemos a solução, podemos ver com certa facilidade que a chave fundamental para a solução do problema está em substituir N por $N+2$ (ou, o que dá na mesma, inventar de começar a numerar as bandas pelo número 3, como mostrado com n minúsculo no espectro). É realmente difícil ter a idéia de fazer uma substituição dessas, o que certamente explica porque ninguém conseguia encontrar essa relação.

Uma vez feita essa substituição já não é mais muito difícil chegar a uma solução. Digamos que, após algumas tentativas infrutíferas, você experimentasse fazer o gráfico de $1/\lambda$ (que é proporcional à frequência da radiação) versus $1/(N+2)^2$ ou, o que dá na mesma, $1/n^2$. O gráfico fornece uma reta muito perfeita, da qual se pode determinar os parâmetros com boa precisão.

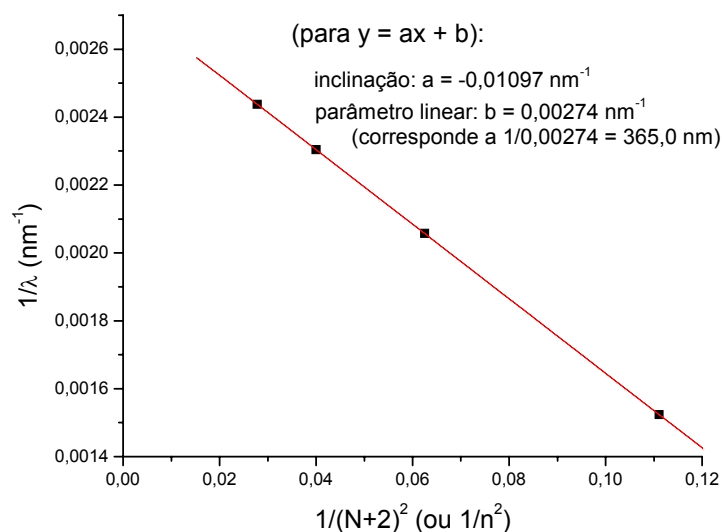


Figura 1.2.68. Gráfico linear que permite deduzir a fórmula de Balmer

E agora, você consegue deduzir a fórmula de Balmer deste gráfico? Não é muito difícil, não, e essa dedução nos reserva uma surpresa interessante. Siga as transformações algébricas com cuidado:

$$y = ax + b \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = a \cdot \frac{1}{n^2} + b = \frac{a + bn^2}{n^2}$$

$$\lambda = \frac{n^2}{a + bn^2} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{n^2}{b \left(n^2 + \frac{a}{b} \right)}$$

Agora aqui vem a surpresa: experimente dividir a por b em sua calculadora; você esperava encontrar um número inteiro?

Na verdade, os parâmetros a e b têm significado físico: $|a|$ é a constante de Rydberg, como você verá logo adiante, e $1/b$ é o valor do comprimento de onda para $n = \infty$ (suponha que existam outras raias, que não estão sendo observadas por serem muito fracas, e que todas essas raias sigam a equação de Balmer; $1/b = 365,0$ nm seria o limite dessas raias). De fato, várias outras raias foram descobertas mais tarde na região do visível do espectro de hidrogênio, e todas seguem religiosamente a equação de Balmer. A tabela a seguir mostra alguns exemplos.

Tabela 1.2.7. Comparação entre valores experimentais e valores calculados pela equação de Balmer

n	λ calculado	λ experimental
3	656,3	656,3
4	486,2	486,1
5	434,1	434,0
6	410,2	410,2
7	397,0	397,0
8	388,9	388,9
9	383,6	383,5

Mas voltando à nossa pergunta inicial: como foi que Balmer achou essa fórmula? Infelizmente os autores costumam escrever seus resultados de forma a **não** responder a questões deste tipo. Se você ler a publicação de Balmer, verá que ele vai logo afirmando que encontrou um “fator comum” que, multiplicado por certas frações, fornece os valores dos comprimentos de onda. Mas nem uma palavra sobre **como** ele achou o tal fator comum e as frações.

Somos, portanto, obrigados a tentar deduzir ou adivinhar o que foi feito. Aparentemente, por não ser um experimentalista, nem físico, Balmer olhava para esses números de uma maneira diferente, pouco usada, e provavelmente foi por isso que achou uma solução que tantos outros buscavam e não conseguiam.

É possível que ele tenha começado por dividir os comprimentos de onda uns pelos outros. Veja como os resultados são interessantes:

$$\frac{656,210}{486,074} = 1,3500 = \frac{135}{100} = \frac{27}{20} \quad \left(= \frac{3^3}{2^2 \times 5} \right) \quad (1)$$

$$\frac{656,210}{434,01} = 1,5120 = \frac{1512}{1000} = \frac{189}{125} \quad \left(= \frac{3^3 \times 7}{5^3} \right) \quad (2)$$

$$\frac{656,210}{410,12} = 1,6000 = \frac{16}{10} = \frac{8}{5} \quad \left(= \frac{2^3}{5} \right) \quad (3)$$

Assim, esses números tão quebrados, ao serem divididos uns pelos outros, fornecem frações de números inteiros bem pequenos, bem simples. Isto, naturalmente, teria sugerido a Balmer que poderia haver só um número quebrado (o tal “fator comum”) que, multiplicado por frações de números inteiros simples, forneceria todos os valores das raias:

$$F \times a = 656,210 \quad (4)$$

$$F \times b = 486,074 \quad (5)$$

$$F \times c = 434,01 \quad (6)$$

$$F \times d = 410,12 \quad (7)$$

Os multiplicadores a , b , c , e d seriam frações constituídas por números inteiros simples. Ao dividir membro a membro duas quaisquer dessas expressões, F seria cancelado, e o resultado seria a razão entre os dois correspondentes multiplicadores:

$$\frac{a}{b} = \frac{656,210}{486,074} = \frac{27}{20} \quad \left(= \frac{3^3}{2^2 \times 5} \right) \quad (8)$$

$$\frac{a}{c} = \frac{656,210}{434,01} = \frac{189}{125} \quad \left(= \frac{3^3 \times 7}{5^3} \right) \quad (9)$$

$$\frac{a}{d} = \frac{656,210}{410,12} = \frac{8}{5} \quad \left(= \frac{2^3}{5} \right) \quad (10)$$

Para encontrar os valores de a , b , c e d podemos recorrer a vários truques, mas sempre envolvendo alguma forma de tentativa porque, afinal, temos quatro incógnitas e apenas três equações (não adianta tentar fazer divisões de b por c , etc., porque só se obtêm expressões redundantes). Já que estamos supondo que a , b , c e d são frações de números inteiros simples, uma maneira de conseguir definir isso é multiplicar as expressões (8), (9), e (10) umas pelas outras: multiplicando duas delas, a deve aparecer ao quadrado no resultado; multiplicando as três, a deve aparecer ao cubo no resultado.

$$\frac{a}{b} \times \frac{a}{c} = \frac{a^2}{bc} = \frac{3^3 \times 3^3 \times 7}{2^2 \times 5 \times 5^3} \quad (11)$$

$$\frac{a}{b} \times \frac{a}{d} = \frac{a^2}{bd} = \frac{3^3 \times 2^3}{2^2 \times 5 \times 5} \quad (12)$$

$$\frac{a}{c} \times \frac{a}{d} = \frac{a^2}{cd} = \frac{3^3 \times 7 \times 2^3}{5^3 \times 5} \quad (13)$$

$$\frac{a}{b} \times \frac{a}{c} \times \frac{a}{d} = \frac{a^3}{bcd} = \frac{3^3 \times 3^3 \times 7 \times 2^3}{2^2 \times 5 \times 5^3 \times 5} \quad (14)$$

As expressões (11) e (14) sugerem um valor de $9/5$ para a , e as expressões (12) e (13) sugerem $3/5$. Como são múltiplos um do outro, ambos poderiam servir (e servem realmente, como você pode verificar por si mesmo se quiser); vamos direto naquele que dá os resultados mais fáceis de interpretar, $a = 9/5$. Substituindo este valor nas expressões 4, 8, 9, 10, podemos calcular o fator comum ($F = 364,56$) e os outros multiplicadores, ficando com os seguintes valores para a , b , c e d : $9/5$, $4/3$, $25/21$ e $9/8$. A partir daí, Balmer explica o que fez; em suas palavras: “Inicialmente parece que esses quatro coeficientes não formam uma série regular; mas se multiplicarmos [ambos os termos da] segunda e da quarta fração por 4, uma regularidade consistente se torna evidente e os coeficientes passam a ter para numeradores os números 3^2 , 4^2 , 5^2 , 6^2 e para denominadores um número que é [igual ao numerador] menos 4”.

E pronto. Agora que temos uma fórmula, podemos retornar de nossa digressão e dedicar algum tempo a meditar se fizemos realmente algum progresso. Que coisa mais esquisita, achar uma fórmula que nos permite calcular o comprimento de onda de uma raia *sabendo o seu número de ordem no espectro!* (E ainda por cima tem que somar dois nesse número de ordem). Que significado pode ter uma coisa dessas?



Rydberg²⁸ trabalhou extensamente de 1890 até 1914 (quando ele ficou muito doente) tentando aplicar essa fórmula a outras circunstâncias e procurando seu significado. A fórmula de Rydberg²⁹ (que, no fim, é a mesma de Balmer, mas generalizada e escrita de forma diferente) é a mais conhecida e utilizada hoje:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

R (ou R_H , como é às vezes usado) é conhecida como constante de Rydberg para o hidrogênio, e vale $1,09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; n_f e n_i são números naturais (inteiros, mas não podem ser zero), e n_i tem que ser sempre *maior* do que n_f .

Para $n_f = 1$ (e, portanto, $n_i = 2, 3, 4, 5, \dots$) temos a série de Lyman, na região do ultra-violeta; para $n_f = 2$ (e, portanto, $n_i = 3, 4, 5, 6, \dots$) temos a já conhecida série de Balmer, no visível; para $n_f = 3$ (e $n_i = 4, 5, 6, 7, \dots$), é a série de Paschen, no infra-vermelho.

Rydberg tentava arduamente deduzir a estrutura do átomo de hidrogênio, mas não teve sucesso. Coube a Niels Bohr, em 1912 e nos anos seguintes, dar uma primeira interpretação compreensível a essas linhas espectrais e à fórmula de Rydberg.

Simplificando e reduzindo ao máximo, o raciocínio de Bohr foi mais ou menos assim: essas linhas espectrais correspondiam a absorções ou emissões de luz pelos elétrons no interior dos átomos; segundo se pensava na época, os elétrons estariam girando em volta do núcleo, como os planetas giram em torno do sol. Se um elétron absorvesse luz, ou fosse de alguma forma excitado por calor, choque com outro átomo, etc., sua energia aumentaria e ele teria que passar a girar em uma órbita de raio maior; depois este elétron poderia retornar a uma órbita de raio menor, emitindo luz correspondente à diferença de energia entre as duas órbitas.

Mas há dois problemas fundamentais com relação a este quadro:

1. Se o elétron pode emitir luz e passar para uma órbita de raio menor, por quê ele não continua emitindo luz e reduzindo o raio da órbita até cair no núcleo?
2. Por qual razão os espectros atômicos dos vários elementos são espectros de raias, com linhas definidas tanto para absorção como para emissão?

²⁸ O “y” de Rydberg se pronuncia como o “u” francês: é o som que conseguimos ao pronunciar “i” como normalmente fazemos em português, mas fazendo um bico com os lábios, ao invés de retrai-los.

²⁹ Não está muito claro na literatura (há informações contraditórias) se Rydberg encontrou sua fórmula de maneira independente de Balmer, ou se simplesmente começou com a equação de Balmer e passou a escrevê-la de forma diferente.



Para responder a essas questões, Bohr recorreu à recente teoria dos quanta e fez uma ousada hipótese: de que os elétrons, no interior dos átomos, só poderiam girar em órbitas definidas, de raio bem estabelecido; e, enquanto o elétron se mantivesse girando em uma dessas órbitas, ele não poderia emitir energia, isto é, essas seriam órbitas *não irradiantes*. Assim, haveria uma órbita com raio mínimo, além do qual o elétron não pode passar (resolve a primeira questão); depois haveria uma segunda órbita, com raio definido, e o elétron não poderia ocupar uma posição intermediária entre a primeira e a segunda órbitas; depois haveria uma terceira órbita (sempre sem admitir posições intermediárias), e assim por diante. Combinando com a teoria dos quanta, isto resolveria a segunda questão: para passar da primeira órbita para a segunda, por exemplo, o elétron teria que absorver um fóton cuja energia ($h\nu$) fosse igual à diferença

de energia correspondente às duas órbitas; como o elétron não pode ocupar posições intermediárias entre a primeira e a segunda, ou entre a segunda e a terceira, ele não poderia absorver fótons das frequências vizinhas, e daria origem a uma raia fina no espectro de absorção. As demais raias corresponderiam a transições diretas da primeira para a terceira órbitas, da primeira para a quarta, para a quinta, etc.

Observação: transições da primeira órbita para as outras correspondem à série de Lyman, no ultra-violeta; as transições da segunda órbita para as órbitas superiores seriam a série de Balmer, e assim por diante. Isto dá significado físico às variáveis n_f e n_i da fórmula de Rydberg: elas seriam os números de ordem das órbitas de origem e de destino do elétron, na absorção ou na emissão de radiação eletromagnética.

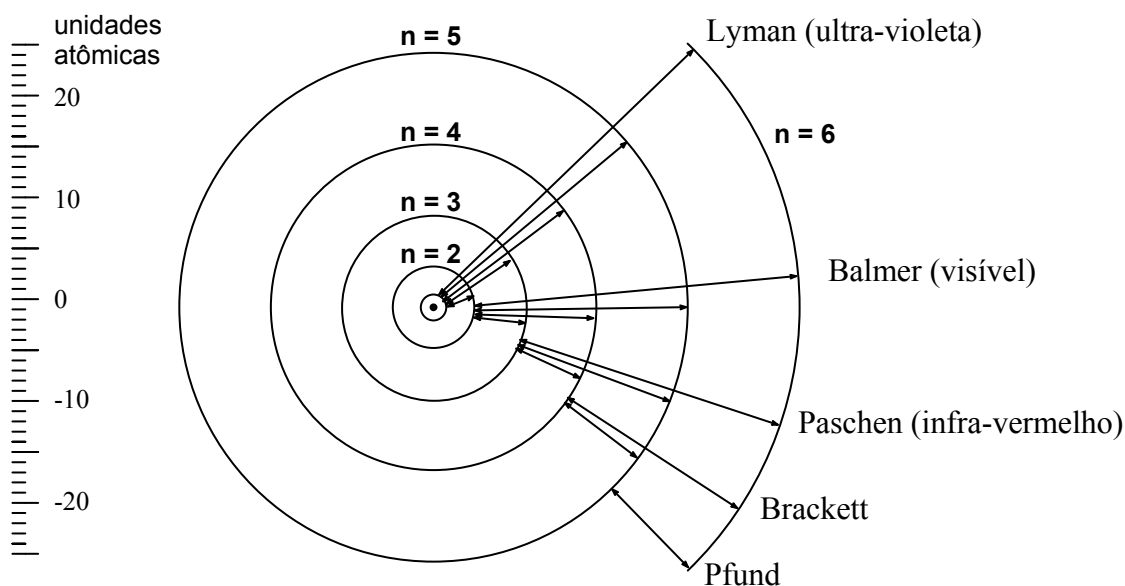


Figura 1.2.69. Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, e as transições correspondentes às raias do espectro

Novamente, não podemos saber quais passos exatamente Bohr seguiu na elaboração de sua teoria, pois os trabalhos apresentados constituem produtos bem acabados, onde os autores não relatam seus pequenos passos, seus insucessos, etc. Mas vamos imaginar que em algum ponto ele tivesse feito a suposição (adicional às anteriores) de que os raios das órbitas definidas tinham que ser múltiplos inteiros do primeiro raio, r_0 . Veja aonde isso nos leva.

A energia total (E) de um elétron, girando em torno do núcleo em uma órbita de raio r , é a soma de sua energia cinética (E_c) e de sua energia potencial (E_p), $E = E_c + E_p$. Para calcular essas energias podemos fazer as considerações a seguir (revise seus conhecimentos de eletrostática e de mecânica, se necessário).

No átomo de hidrogênio temos apenas 1 elétron, com carga $-e$, girando em torno de um núcleo com carga $+e$. A força eletrostática de atração entre as cargas (sendo r a distância entre elas) é:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r^2} \quad \Rightarrow \quad F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$|q| = |q'| = e$$

$$\epsilon_0 = \text{permissividade do vácuo} = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$$

$$e = |\text{carga do elétron}| = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$r = \text{raio da órbita}$$

Se o elétron estiver descrevendo uma órbita circular de raio r , segundo a mecânica clássica que você estudou no colégio, estará sujeito a uma força centrípeta igual a:

$$\text{Força centrípeta} = \frac{mv^2}{r}$$

$$m = \text{massa do elétron} = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$v = \text{velocidade do elétron}$$

$$r = \text{raio da órbita}$$

Mas a força centrípeta é a força eletrostática acima:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

Isto nos permite calcular a energia cinética do elétron:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

A energia potencial é dada por:

$$E_p = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r}$$

O sinal negativo é porque o nível de referência (aquele em que a energia potencial é nula) é quando o elétron está a uma distância infinita do núcleo.

Em nosso caso, da mesma forma que fizemos para o cálculo da força de atração, $|q| = |q'| = e$, então:

$$E_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

A energia total do elétron é então:

$$E = E_c + E_p = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$E = \frac{e^2}{\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{4} \right)$$

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

Não se incomode com o sinal negativo; ele é apenas o resultado da definição que fizemos de energia potencial. Como estaremos, no fim, interessados apenas nas *diferenças* de energia entre dois níveis, tanto faz que o sinal aqui seja positivo ou negativo (se não estiver acreditando, faça as deduções que se seguem com um valor positivo para essa energia, e você verá que o resultado numérico é o mesmo, apenas invertendo os sinais de energia absorvida e emitida).

Não foi tão difícil, não é? Agora sabemos qual deve ser a energia total do elétron em uma órbita de raio r .

Mais adiante será solicitado a você que volte a este ponto.

Refazendo as supostas suposições de Bohr:

1. Todas as órbitas têm raios que são múltiplos inteiros do menor raio possível (r_0), ou seja, $r = nr_0$;
2. A energia emitida pelo elétron ao passar para uma órbita de raio menor (ou absorvida ao passar para uma órbita de raio maior) é igual à diferença de energia entre as duas órbitas.

As energias do elétron em duas órbitas quaisquer seriam:

$$E_1 = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{n_1 r_0} \quad \text{e} \quad E_2 = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{n_2 r_0}$$

E a diferença de energia entre as duas:

$$E_2 - E_1 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)$$

Se, agora, nos lembrarmos da suposição crucial de Bohr, de que essa diferença de energia seria igual a um quantum de energia luminosa, $h\nu$, teremos:

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)$$

E portanto:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hc} \cdot \frac{1}{r_0} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)$$

A semelhança desta equação com a equação de Rydberg é óbvia demais para passar despercebida. Você pode imaginar a excitação de Bohr, um jovem cientista dinamarquês de 27 anos, ao ver equações como essa aparecerem diante de seus olhos, e ao discutir e ser encorajado por seu orientador na época, Ernest Rutherford.³⁰

Mas você, como bom observador, já deve ter notado que esta equação parece com a de Rydberg, mas tem uma diferença importante: os números inteiros nos denominadores no interior dos parênteses *não estão elevados ao quadrado*! No entanto, basta voltar ao ponto em que já foi feito o destaque (de que você seria solicitado a voltar àquele ponto) e substituir a suposta suposição de que os raios são múltiplos inteiros do menor raio ($r = n \times r_0$) pela suposta suposição de que os raios são determinados multiplicando-se o menor raio pelos *quadrados* dos números naturais ($r = n^2 \times r_0$), e pronto. Siga as mesmas deduções anteriores e você chegará facilmente a:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hc} \cdot \frac{1}{r_0} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Agora sim, esta tem a mesma cara que a equação de Rydberg. Se for mesmo uma equação equivalente, então a parte do segundo membro que está fora dos parênteses é equivalente à constante de Rydberg, e podemos utilizar isso para calcular o raio da primeira órbita do hidrogênio:

$$R = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hc} \cdot \frac{1}{r_0} \quad \therefore \quad r_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hcR}$$

Todas as letras do segundo membro representam constantes já anteriormente conhecidas cujos valores já foram mencionados neste texto. Faça os cálculos e você deverá obter $r_0 = 5,29 \times 10^{-11}$ m, o que está de acordo com as dimensões atômicas estimadas por outros processos.

Mas Bohr, se de fato seguiu este caminho em seus cálculos, não ficou satisfeito com os resultados, e preferiu levar suas teorias adiante.

Suponha que fosse você numa situação assim: você já teria se convencido de que sua teoria estava certa, mas temia que, se ela fosse apresentada assim, seria muito criticada (– “Que história é essa de ir supondo que é o quadrado disso e daquilo, sem mais nem menos?” – diriam uns críticos, ou – “Este negócio está mais empírico ainda do que a equação de Rydberg; não tem nenhuma fundamentação teórica!” – diriam os mais ácidos) e estivesse procurando por uma fundamentação melhor. Já que você tinha conseguido calcular os raios das órbitas dos elétrons, seria natural calcular também alguns outros valores associados com esses raios, como velocidade dos elétrons, nem que fosse

³⁰ Para você ter uma idéia de como Niels Bohr se sentia na época, vamos transcrever um trecho de uma carta que ele escreveu a seu irmão dois anos mais novo, o matemático Harald Bohr, em 19 de Junho de 1912:

Talvez eu tenha descoberto um pouco sobre a estrutura dos átomos. Não fale a ninguém sobre isso, pois ainda é muito cedo. ...Você deve compreender que eu ainda posso estar enganado, pois as coisas não estão dando completamente certo ainda (mas eu não acho que esteja errado). ...Acredite, eu estou ansioso para terminar isto o mais rápido possível, e para consegui-lo eu tirei uns dois dias de folga do laboratório (isto também é segredo).

A propósito, você sabia que Niels e Harald Bohr eram exímios jogadores de futebol? Harald chegou a ganhar uma medalha de prata jogando futebol pela Dinamarca.

por mera curiosidade. A velocidade do elétron, se conhecemos o raio da órbita, pode ser calculada com uma das primeiras fórmulas que escrevemos nesta série de cálculos:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

A um físico certamente ocorreria, mais cedo ou mais tarde, calcular o momento angular, ou momento da quantidade de movimento, mvr , que é uma grandeza de importância fundamental. Se você tivesse feito isso, digamos, para n entre 1 e 10, obteria os valores da tabela a seguir.

n	r (m)	v (m/s)	mvr (kg×m ² /s)
1	$5,29 \times 10^{-11}$	$2,19 \times 10^6$	$1,05 \times 10^{-34}$
2	$21,2 \times 10^{-11}$	$1,09 \times 10^6$	$2,11 \times 10^{-34}$
3	$47,6 \times 10^{-11}$	$0,729 \times 10^6$	$3,16 \times 10^{-34}$
4	$84,6 \times 10^{-11}$	$0,547 \times 10^6$	$4,22 \times 10^{-34}$
5	132×10^{-11}	$0,438 \times 10^6$	$5,27 \times 10^{-34}$
6	190×10^{-11}	$0,365 \times 10^6$	$6,33 \times 10^{-34}$
7	259×10^{-11}	$0,313 \times 10^6$	$7,38 \times 10^{-34}$
8	339×10^{-11}	$0,273 \times 10^6$	$8,43 \times 10^{-34}$
9	428×10^{-11}	$0,243 \times 10^6$	$9,49 \times 10^{-34}$
10	529×10^{-11}	$0,219 \times 10^6$	$10,5 \times 10^{-34}$

(O expoente de 10 dos valores de mvr não toca algum sininho em seu cérebro?)

Se você agora experimentasse fazer um gráfico de mvr versus n , veja como sairia:

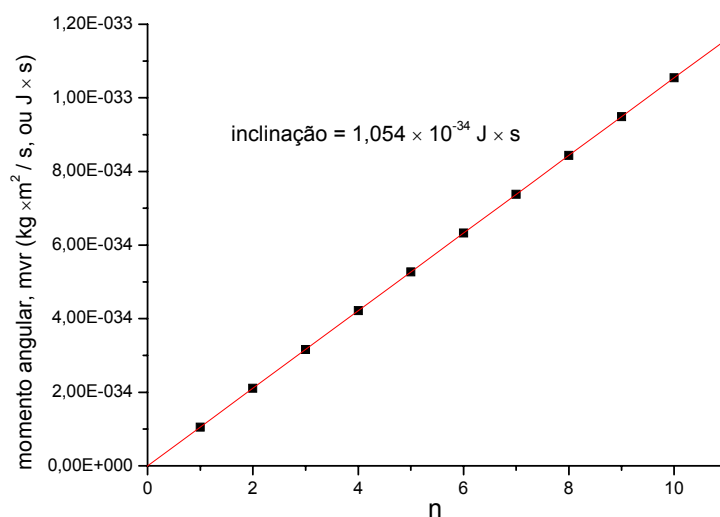


Figura 1.2.70. Momento angular versus n para as 10 primeiras órbitas

Daí a você perceber que a inclinação da reta tem que ter alguma coisa a ver com a constante de Planck, não é muito difícil (afinal, 10^{-34} é meio demais para passar despercebido, não é?). Então você corre a experimentar: divide a constante de Planck pela inclinação e obtém:

$$\frac{h}{\text{inclinação}} = \frac{6,626 \times 10^{-34}}{1,054 \times 10^{-34}} = 6,28$$

Quem faz muitos cálculos reconhece instantaneamente 6,28 como o valor de 2π .

Bom, agora é só refazer tudo usando como suposição inicial *que os elétrons só podem girar em órbitas circulares em que o momento angular for um múltiplo inteiro de $h/2\pi$* , ou seja:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

(Sendo n um número natural, ou seja, igual a 1, 2, 3, ...)

Se você utilizar esta equação (e leve ambos os membros ao quadrado, para ficar mais fácil) em conjunto com aquela que, a esta altura, já deve ser familiar para você,

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

encontrará o valor de r , agora, ***independentemente da constante de Rydberg***:

$$r = \epsilon_0 \frac{n^2 h^2}{\pi m e^2}$$

Basta fazer $n = 1$ nesta equação para ter o mesmo valor de r_0 que havíamos calculado anteriormente. ***Isto quer dizer que poderemos calcular a constante de Rydberg a partir das outras constantes já anteriormente conhecidas***, e foi este fato que deu o maior suporte à teoria de Bohr. Se você tiver fôlego, poderá demonstrar agora que:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \therefore \quad R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Faça as contas para obter R , para se convencer.

Observação: se você for fazer estes cálculos com a calculadora do computador, tudo bem, porque os computadores têm grande capacidade. Mas se estiver usando um modelo simples de calculadora portátil, você terá problemas porque os expoentes de 10 excedem o limite (± 100) dessas calculadoras (só a constante de Planck ao cubo já excede este limite); por isto, ou você separa as potências de 10, ou muda a ordem dos cálculos para não exceder o limite. Experimente a ordem sugerida abaixo:

$$R = \frac{e^4}{h^2} \cdot \frac{m}{8h\epsilon_0^2 c}$$

$$e = |\text{carga do elétron}| = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$h = \text{constante de Planck} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$m = \text{massa do elétron} = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\epsilon_0 = \text{permissividade do vácuo} = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$$

$$c = \text{velocidade da luz} = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$R = \text{constante de Rydberg} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Agora vamos deixar uma coisa bem claramente estabelecida: ***você não deve, de maneira alguma, entender que estamos sugerindo que Bohr tenha tirado suas conclusões da maneira exposta aqui!*** O momento angular é uma grandeza muito importante, e os físicos têm muita consciência disso (existe, por exemplo, um princípio da

conservação do momento angular, da mesma forma que existe um princípio de conservação da energia e um princípio de conservação da quantidade de movimento); Bohr, aparentemente, havia se convencido de que os elétrons giravam em órbitas definidas, e naturalmente achava que a relação entre essas órbitas envolvia números inteiros (como na fórmula de Rydberg) e, de alguma forma, a constante de Planck, h . É perfeitamente possível que ele, em algum momento, tenha achado que esse envolvimento poderia ser através do momento angular³¹. Daí até chegar a $mvr = nh/2\pi$ não é uma grande distância.

O que é realmente importante é você perceber que muitas vezes é possível, através de raciocínios simples, pragmáticos e despretensiosos, chegar aos mesmos resultados obtidos por mirabolantes acrobacias mentais teóricas.



Você naturalmente já reparou que estamos o tempo todo falando do átomo de hidrogênio, e já deve ter se perguntado se esquecemos que existem outros átomos. Pois é, quando vamos falar de outros átomos as coisas se complicam bastante. A teoria de Bohr funciona bem para o hidrogênio, permitiu até prever resultados para o deutério antes que esses resultados fossem conhecidos, mas além de uns poucos átomos pequenos e simples, a teoria começa a não funcionar mais.

Mas o principal problema da teoria de Bohr não é esse. A maioria dos cientistas jamais aceitou realmente a teoria de Bohr, porque aparentemente não há nenhuma justificativa para as órbitas só existirem para momentos angulares múltiplos de $h/2\pi$, além do fato de que isto conduz ao resultado correto. Colocado de maneira mais corriqueira, a pergunta é esta: ***por qual razão o elétron fica preso nas órbitas definidas, só podendo passar de uma para outra, sem poder girar em órbitas intermediárias?*** Alguns textos respondem a isto de uma forma simplista muito enganadora, dizendo que o elétron não pode assumir uma posição intermediária entre as órbitas n e $n+1$ porque um



quantum de energia já o faria passar de n para $n+1$; ora, se baixarmos a frequência da radiação, o fóton terá menor energia, e poderia levar o elétron a uma posição intermediária – mas o fato é que o elétron não absorve este fóton. Por quê?

Na Ciência, é quase sempre assim: mal se esfria o júbilo por ter resolvido um problema, e já outro começa a incomodar.

Foi aí que Louis de Broglie tirou da cartola sua mágica solução, uma solução que ao mesmo tempo encanta e desespera. Em 1924 ele sugeriu, em sua tese de doutoramento, que a matéria poderia apresentar o mesmo tipo de dualidade onda-partícula, como acontecia com a luz. Como se não bastasse termos que engolir que a onda é partícula, agora temos também que engolir que a partícula é onda!

³¹ Se você não está acreditando muito que alguém possa raciocinar desse jeito, compare as unidades do momento angular com as unidades da constante de Planck. Você percebe como é fácil para um físico lembrar de momento angular quando ele olha para a constante de Planck?

A beleza desta solução consiste no fato de que ondas *estacionárias* estão naturalmente associadas a números inteiros. Veja, por exemplo, as cordas de instrumentos musicais como o violão, que por estarem presas nos dois extremos, vibram produzindo sons *harmônicos*, cujas frequências são múltiplos inteiros de uma frequência fundamental.

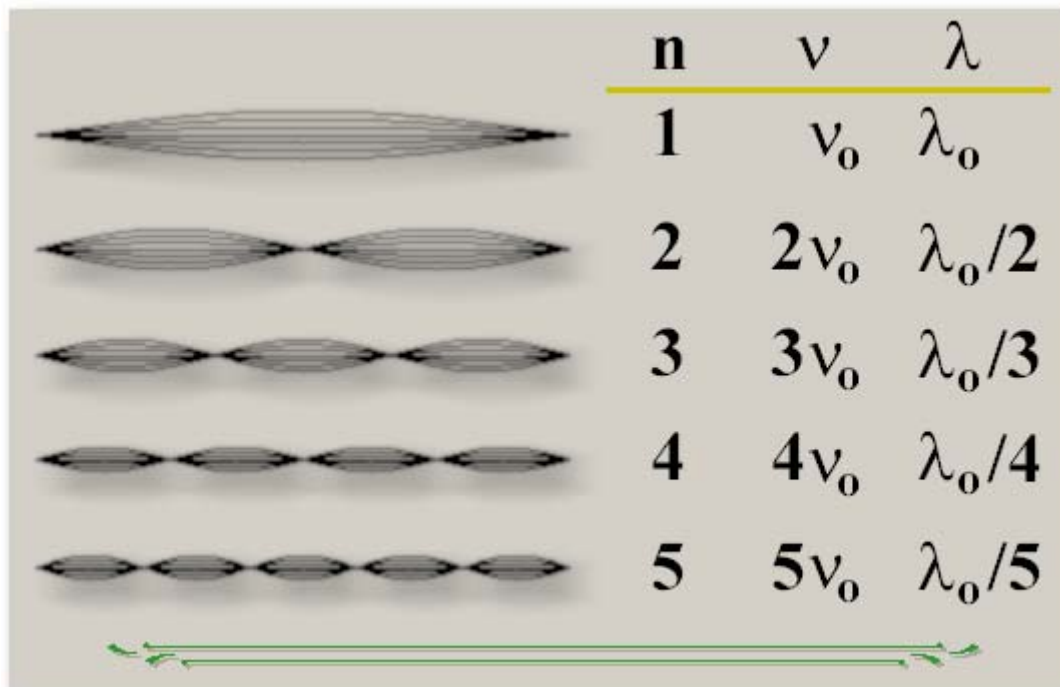


Figura 1.2.71. Ondas estacionárias em uma corda de violão

Observação: naturalmente você deve ter presente que a figura acima é apenas um tipo de esquema, feito para facilitar a compreensão; a corda de violão, na realidade, vibra em todas as frequências (fundamental + harmônicas) *ao mesmo tempo*, assumindo formatos bem complexos, que corresponderiam a um tipo de superposição das figuras simples apresentadas (ainda por cima, cada harmônica tem a sua própria amplitude, diferente da fundamental e das outras harmônicas).

Por quê a corda escolhe essas frequências para vibrar? O violonista dedilha a corda, tirando-a de sua posição de repouso, em um ponto próximo a uma das extremidades; ao ser liberada, a corda procura voltar à posição de equilíbrio, mas oscila em torno dela (como um pêndulo); você pode imaginar a perturbação introduzida pelo dedilhamento percorrendo a corda nos dois sentidos e sendo refletida nas extremidades para o interior da corda, rumo ao outro extremo. Muitas frequências são geradas inicialmente, mas somente conseguem sobreviver aquelas cujo comprimento de onda for um submúltiplo *inteiro* do comprimento da corda; isto porque uma onda de outra frequência, ao se refletir nas extremidades da corda, volta e encontra a onda que vem vindo *fora de fase*, produzindo interferência destrutiva que em curto período de tempo aniquila a onda desta frequência.

Imagine o elétron em sua órbita atômica como uma onda percorrendo um círculo, e imagine que o elétron é forçado, por suas propriedades, a oscilar em uma determinada frequência ν . Você percebe então que o círculo não pode ter qualquer raio, pois o comprimento do círculo tem que ser um múltiplo *inteiro* do comprimento de onda do elétron, caso contrário a onda, ao completar uma volta, provocaria interferência

destrutiva com ela mesma. Assim fica claro que um elétron, para estar circulando em torno de um núcleo na forma de uma onda estacionária estável, exigiria que o comprimento desse círculo fosse um múltiplo inteiro de seu comprimento de onda.

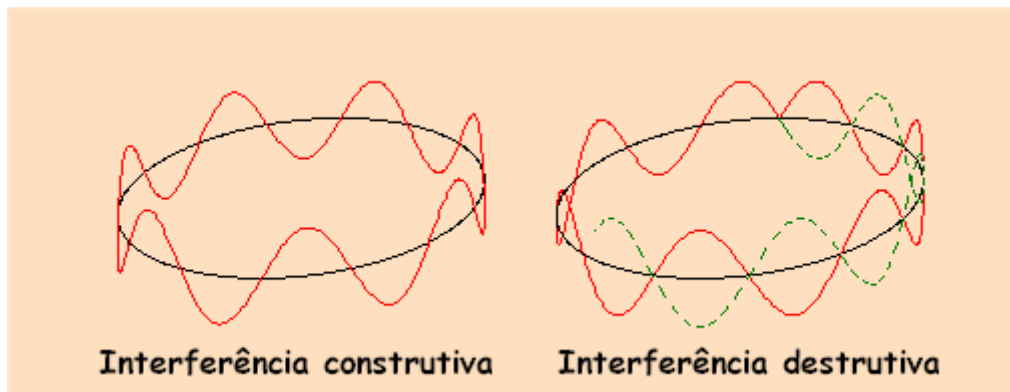


Figura 1.2.72. Ondas em um círculo

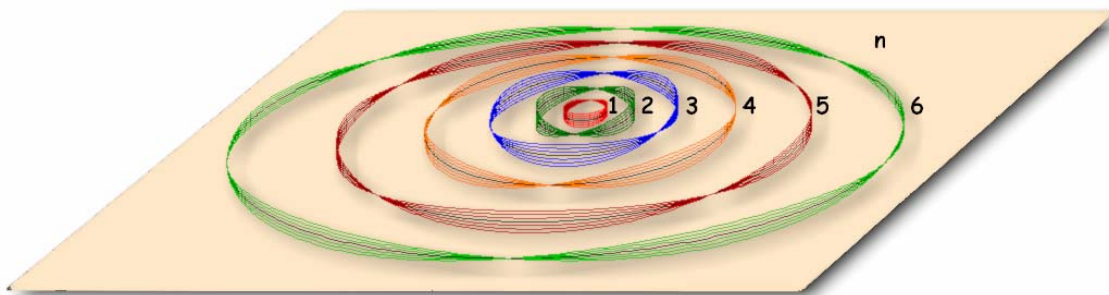


Figura 1.2.73. Ondas estacionárias em órbitas circulares

Avançando um pouco mais em termos quantitativos, vamos lembrar que Einstein havia demonstrado que, combinando a expressão para a energia de um fóton, $E = h\nu$, com seu resultado da teoria da relatividade, $E = mc^2$, obtemos $h\nu = mc^2$; sendo a frequência $\nu = c/\lambda$, vem

$$h \frac{c}{\lambda} = mc^2$$

de onde facilmente se tira o valor de λ como sendo:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Esta expressão é mais importante do que parece à primeira vista. Ela relaciona o *comprimento de onda* de um fóton com seu *momento* (está lembrado de suas aulas de mecânica? O momento de um corpo em movimento, p , é dado por $p = mv$). Você deve também considerar que a massa m nesta expressão é a massa relativística, e não a massa de repouso, pois a massa de repouso de um fóton é zero.

Ao formular sua teoria de que o elétron ou qualquer outra partícula material em movimento também se comportaria como onda, de Broglie propôs que essas partículas seguiriam a equação de Einstein para a relação entre comprimento de onda e momento, ou seja:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Evidentemente, como as partículas não são fótons, elas se movem a uma velocidade v , e não à velocidade c dos fótons, e essa é a única diferença entre as duas expressões.

Veja aonde isso nos leva ao considerar o elétron no átomo. Havíamos chegado à conclusão que as ondas estacionárias do elétron em órbita só poderiam existir se o comprimento da órbita for um múltiplo *inteiro* do comprimento de onda (λ) do elétron. Podemos escrever isso da seguinte forma:

$$2\pi r = n\lambda$$

Se, agora, substituirmos λ pela expressão equivalente proposta por de Broglie, teremos:

$$2\pi r = n \frac{h}{mv}$$

e, simplesmente rearranjando um pouco,

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

que é exatamente a equação proposta por Bohr, agora plenamente justificada pela necessidade de acomodar a onda em círculos de comprimento determinado para produzir ondas estacionárias estáveis.

Mas a confirmação mais convincente da teoria de de Broglie vem de experimentos realizados pouco depois por Davisson e Germer nos Estados Unidos (1927) (espalhamento de elétrons ao serem projetados em uma superfície de níquel) e por G. P. Thomson (o filho de J. J. Thomson), no mesmo ano, mostrando que um feixe de elétrons pode ser difratado ao atravessar uma lâmina fina, gerando uma imagem extremamente semelhante à obtida com raios-X *quando a energia dos elétrons é ajustada para que eles tenham, segundo a equação de de Broglie, a mesma frequência dos raios-X*.

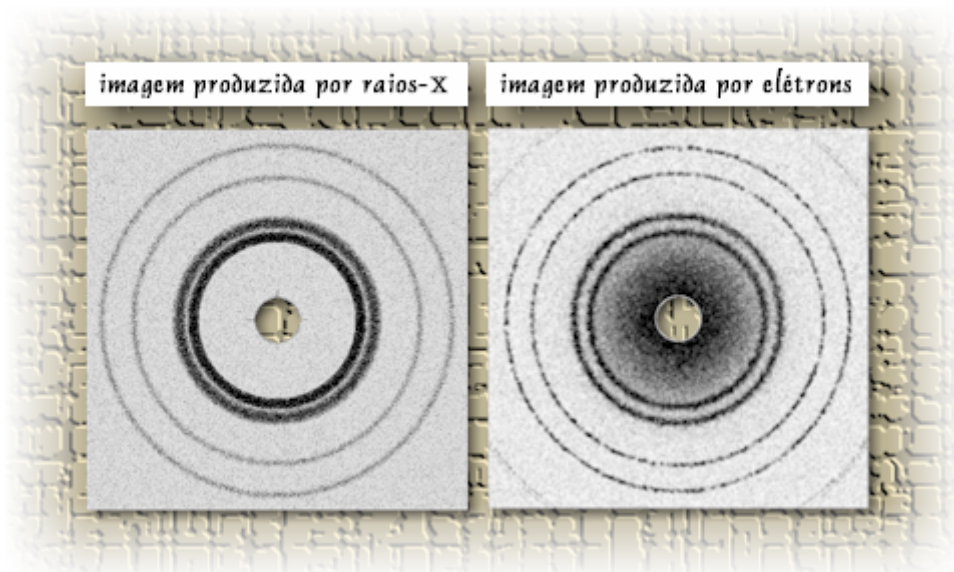


Figura 1.2.74. Simulação³² comparando difração por raios-X e por elétrons

A teoria proposta por de Broglie, apesar do incômodo aspecto de nos forçar a abandonar nossas convicções, tiradas do dia-a-dia, de que onda é onda e partícula é partícula, foi rapidamente aceita e absorvida pelos cientistas, e incorporada em novas teorias. Isto demonstra o alcance da teoria: a forte disposição para aceitá-la é consequência direta de seu poder persuasivo, do poder para explicar os fatos experimentais de uma forma tão convincente que eliminou a natural tendência para rejeição de idéias que transtornam nossas convicções. Ao ler textos da época podemos sentir que os cientistas ficaram aliviados por finalmente terem uma explicação razoável para um problema que havia constituído um desafio tão persistente.



Heisenberg, porém, mostrou que a dualidade onda-partícula conduz ao famoso princípio da incerteza, que estabelece que a determinação da posição e do momento de uma partícula necessariamente contém erros cujo produto não pode ser menor do que a constante de Planck:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

Uma das conclusões deste princípio é que, se o raio orbital r de um elétron em um átomo é conhecido com exatidão, então seu momento angular deve ser completamente desconhecido. O problema com o modelo de Bohr, ou com o modelo modificado apresentado na figura 1.2.73, é que nestes modelos o raio e o momento angular são especificados exatamente ao mesmo tempo. O princípio da incerteza nos diz que qualquer solução *exata* que

³² Esta figura é uma simulação, feita por computador, com base em resultados experimentais divulgados na Internet. Segundo a *Lei de Bragg* ($n\lambda = 2d \sin \theta$), os anéis têm o mesmo diâmetro quando os comprimentos de onda são iguais.

encontremos para descrever o elétron dentro do átomo estará necessariamente errada, será uma solução falsa que não conseguirá explicar todos os dados experimentais. Seria, portanto, necessário mudar a abordagem, inventar uma nova interpretação para o que entendemos como resposta para perguntas do tipo “onde está o elétron?”, “qual a velocidade do elétron?”, etc. Como não podemos ter respostas exatas, a solução encontrada foi determinar *probabilidades*: passamos a perguntar, por exemplo, “qual é a probabilidade de encontrarmos o elétron neste ou naquele pontos?”. E assim nasceu a mecânica quântica.

Heisenberg desenvolveu um método empregando matrizes para a nova teoria quântica. Mas Schrödinger, com sua equação de onda envolvendo equações diferenciais parciais, forneceu um método mais fácil de interpretar em termos físicos. De fato, a equação de Schrödinger pode ser encarada como uma forma da clássica equação de onda aplicada a ondas de matéria.

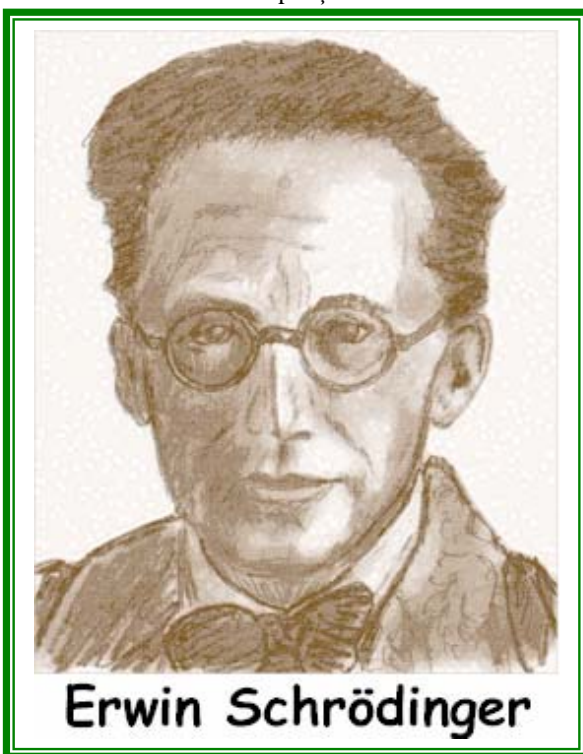
Vamos seguir um pouco de perto a evolução dessa idéia. Em 3 de Novembro de 1925 Schrödinger escreveu a Einstein:

“Alguns dias atrás eu li com grande interesse a genial tese de Louis de Broglie, que eu finalmente consegui...”

Em 16 de Novembro, em outra carta, Schrödinger escreveu:

“Eu tenho estado intensamente envolvido estes dias com a genial teoria de Louis de Broglie. Ela é extraordinariamente excitante, mas ainda apresenta algumas dificuldades muito graves.”

Uma semana mais tarde Schrödinger deu um seminário sobre o trabalho de de Broglie e um membro da audiência, um estudante de Sommerfeld, sugeriu que deveria haver uma equação de onda. Dentro de poucas semanas Schrödinger encontrou



sua equação, publicando seu revolucionário trabalho em uma série de seis publicações em 1926.

Infelizmente a nova teoria quântica envolve de tal forma um tratamento matemático complexo que não podemos simplificar para fazer caber apropriadamente em um texto com nossos presentes objetivos. Vamos, por isso, encerrar aqui dizendo apenas mais algumas poucas palavras para ajudá-lo a digerir melhor tudo o que foi dito.

A resolução da equação de Schrödinger resulta nos **orbitais**, que você já conhece, mas que talvez valha a pena repensar um pouco. Você deve compreender que o elétron em um orbital encontra-se ressonando como uma **onda estacionária**; os vários orbitais podem ser encarados como as harmônicas de uma

corda de violão. Apesar de não podermos determinar com exatidão a posição e a velocidade do elétron, a equação de de Broglie é válida, e o número quântico n traduz realmente o número de fases dos orbitais s . Os demais orbitais são mais difíceis de

compreender, porque ficam mais distantes dos exemplos que temos de nossa experiência normal. Você deve considerar que a onda eletrônica oscila em três dimensões; se você estiver acostumado a pensar apenas em cordas de violão, já achará difícil compreender a vibração de uma membrana (como de um tambor), onde temos duas dimensões a considerar – imagine então no caso de um elétron, com três dimensões. Mas agora, pelo menos, você já sabe por quê é necessário considerar as fases quando falamos de orbitais.

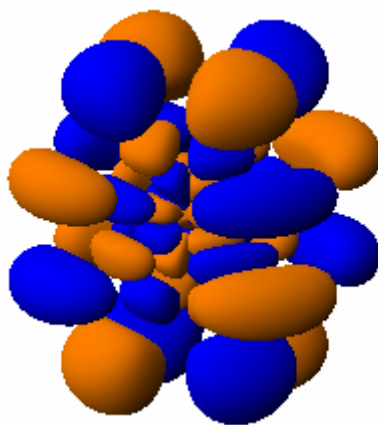
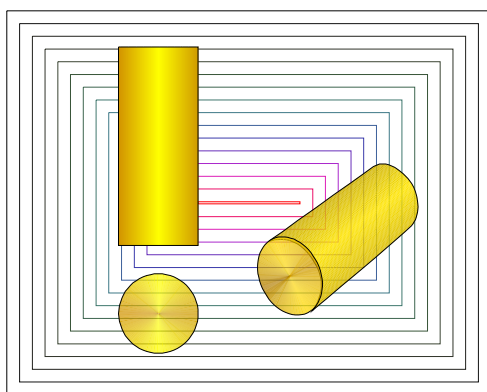


Figura 1.2.75. Orbital 8h(-2)

A figura acima não é nenhum tipo de ameba alienígena, mas sim *um* **único** orbital, calculado pela equação de Schrödinger; as superfícies traçadas correspondem a um valor de $\Psi_{8,6,-2}^2 = 10^{-6}$. É difícil imaginar como é a oscilação do elétron neste orbital, não?

Para encerrar, vamos dar aqui uma analogia que é ocasionalmente utilizada para nos ajudar a compreender a dualidade onda-partícula. Imagine um cilindro; se você olhar para ele de uma determinada posição, você verá um círculo; se olhar de uma outra determinada posição você verá um retângulo. Mas o cilindro não é nem um círculo nem um retângulo, apesar de você vê-lo assim em certas circunstâncias: ele é uma entidade mais complexa do que o círculo e do que o retângulo, incorporando essas duas formas geométricas e acrescentando algo mais. Assim é o fóton: se você olhar para o fóton e enxergar uma partícula, estará vendo apenas o círculo do cilindro; se enxergar uma onda, estará vendo apenas o retângulo do cilindro. Procure ver o fóton como um cilindro, incorporando simultaneamente a natureza da onda e a natureza da partícula e, quem sabe, algo mais, ainda acima de nossas limitadas capacidades.



Capítulo 1.3

Estrutura e Propriedades Físicas

“Propriedades físicas” é uma expressão de significado muito amplo: engloba todas as propriedades das substâncias relacionadas a fenômenos físicos. Não teria nenhum sentido tentar estudar todas as propriedades físicas de uma vez; apenas para enumerá-las todas já seria consumido um espaço enorme. Em geral estabelecemos objetivos de natureza prática para delimitar nossos estudos: as propriedades físicas que nos interessam neste momento são aquelas que utilizamos corriqueiramente nos trabalhos comuns de laboratório, como *ponto de fusão*, *ponto de ebulição*, *solubilidade*. Estas propriedades estão fortemente associadas com as forças que mantêm as moléculas unidas umas com as outras, chamadas forças intermoleculares.

Observação: algumas propriedades físicas, tais como a *viscosidade* ou a *condutividade térmica*, são extremamente importantes para engenheiros especializados em determinados campos, mas têm pouca ou nenhuma utilidade para trabalhos comuns de laboratório. Outras propriedades, como a *rotação específica*, apesar de serem extremamente importantes para nós, são melhor compreendidas quando estudadas em outro contexto.

Forças intermoleculares

Este é um momento apropriado para refletir um pouco sobre a constituição da matéria. Você já sabe que os átomos podem se unir uns aos outros através de *ligações químicas* formando moléculas. No caso de compostos com ligações iônicas, como o cloreto de sódio, a palavra “molécula” perde sentido: no cristal de cloreto de sódio, cada íon Na^+ encontra-se rodeado por seis íons Cl^- , e cada Cl^- está também rodeado por seis íons Na^+ . Não há como dizer qual Cl^- pertence a qual Na^+ , portanto não se pode caracterizar uma “molécula” de NaCl .

Mas sejam moléculas ou íons, todas as substâncias são constituídas por essas partículas tão pequenas. Você nunca parou para refletir como é que materiais tão sólidos como o granito ou o diamante podem ser constituídos de partículas? Nossa primeira impressão é de que coisas feitas de partículas deveriam se comportar como a farinha, o fubá, ou o pó de giz ou de café, não?

Bem, as moléculas são muito menores do que os grãos de farinha; quando um conjunto de moléculas está em condições que lhes permitem comportar-se de maneira similar à farinha (isto é, quando é permitido às moléculas que rolem mais ou menos livremente umas sobre as outras), este conjunto adquire a aparência de um *líquido* como a água.

Mas voltando à nossa questão, de onde vem a *rigidez* dos sólidos? Naturalmente, se o sólido é feito de partículas, ele só pode ser rígido se houver uma considerável força de atração entre as partículas, uma força que as mantenha unidas, conferindo rigidez ao sólido.

Reflita agora sobre a seguinte questão:

- Se existe uma força tão grande de atração entre as partículas, como é que o sólido pode se transformar em líquido, e depois em gás, por aquecimento?

Poderíamos levar estas reflexões muito longe, mas vamos abreviar dizendo logo que essas dúvidas se esclarecem com relativa facilidade se admitirmos que a força de atração entre as moléculas tenha as seguintes características:

1. É muito forte quando as moléculas estão bem próximas uma da outra.
2. Diminui muito rapidamente quando as moléculas se afastam.
3. Se as moléculas se aproximarem mais do que uma certa distância que podemos considerar como distância “ótima” (ou distância de máxima atração), a atração diminui mais rapidamente ainda e transforma-se logo em fortíssima repulsão.

Para compreender com melhor facilidade essas características, é muito útil examinar o gráfico da figura 1.3.1, chamado de *potencial de Lennard-Jones*³³. A curva da figura foi traçada com os valores para dois átomos de argônio, mas quaisquer dois átomos ou moléculas apresentam uma curva de formato semelhante, mudando a profundidade do poço, sua posição, a inclinação de um ou de outro lado, etc.

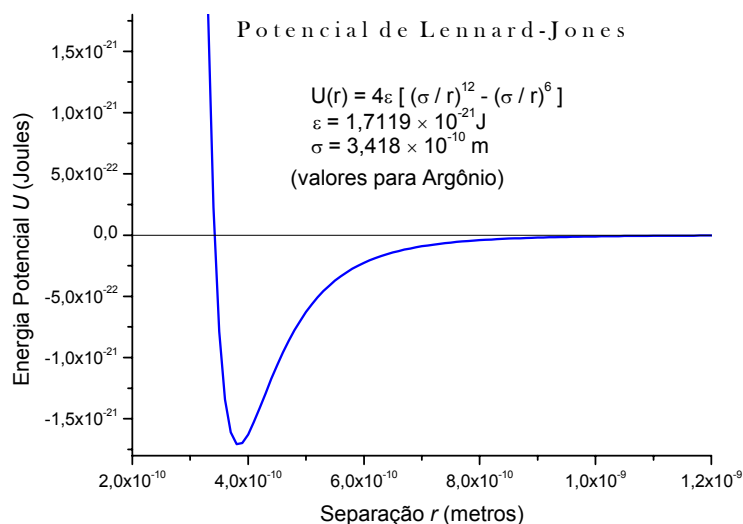


Figura 1.3.1. Potencial de Lennard-Jones

³³ Sir John Edward Lennard-Jones, cientista inglês, 1894-1954.

O eixo horizontal representa a separação, ou a distância entre as duas partículas; o eixo vertical é a correspondente energia potencial do conjunto das duas partículas. Energia potencial *negativa* significa que há uma *atração* entre as duas, e *quanto mais negativa* (maior em valor absoluto) é a energia, *maior* é a atração; energia potencial positiva corresponde a repulsão entre as partículas.

Olhe para esta curva da seguinte perspectiva: você se lembra que já discutimos que os sistemas tendem a evoluir espontaneamente para o estado de menor energia potencial, não é? Pois duas partículas se atraem e tendem a se aproximar a uma distância que corresponde ao fundo do poço de energia potencial que aparece no gráfico.

Como uma analogia você pode imaginar uma superfície cujo corte por um plano vertical apresentasse o formato da curva do gráfico; uma bolinha abandonada em qualquer parte da superfície iria espontaneamente parar no fundo do poço, não é? Esta analogia, porém, é particularmente útil para ajudá-lo a visualizar um outro aspecto: se deixarmos a bolinha em uma das curvas inclinadas, ela dirige-se para o fundo do poço, mas ganha energia cinética no processo; ao chegar ao fundo, ela tem grande energia cinética e por isso *não pára* no fundo, mas fica oscilando em torno dele, em um processo de conversão de energia cinética em energia potencial e vice-versa.

Uma coisa muito semelhante acontece com os átomos e moléculas, que estão sempre em permanente processo de conversão de energia cinética em energia potencial, e vice-versa.

Mas, afinal, como é que tudo isso explica a questão que havíamos colocado?

Ora, olhando para a curva, você pode ver que, se a energia cinética das moléculas for pequena comparada à energia potencial que corresponde à profundidade do poço, as moléculas ficarão oscilando em torno do fundo do poço, jamais se afastando ou se aproximando muito; as moléculas têm então *posição fixa* (média) umas em relação às outras. Isto não lhe parece corresponder a um sólido?

O quadro real é bem mais complexo do que foi pintado aqui, pois é claro que uma molécula qualquer sofre atração não só pela sua vizinha da direita, mas também pela da esquerda, de baixo, de cima, etc. etc. Mas o princípio é o mesmo, e você já entendeu.

O que acontece agora se elevarmos a temperatura? Você sabe que o aumento de temperatura resulta no aumento da energia cinética das moléculas: se a energia cinética se torna suficientemente grande, as moléculas podem escapar do poço de energia potencial, e não mais permanecem em posições fixas. Se duas moléculas se afastam bastante uma da outra, apesar de continuarem a se atrair, passam a sofrer atração mais forte por outras moléculas, e não têm mais razão para voltar à sua antiga posição média. A substância passa, assim, à forma líquida.

Tente explicar você mesmo como é a passagem de líquido para gás.

Natureza das forças intermoleculares

As forças de atração entre moléculas são de natureza *elétrica*. Forças gravitacionais também existem, mas podemos desprezá-las por serem muito menores do que as forças elétricas.

É muito importante, para uma boa compreensão, que você perceba a *grande extensão* de variação das intensidades dessas forças que ocorrem em diferentes casos.

1. Se tivermos uma substância totalmente *iônica*, como já mencionado, não temos como caracterizar uma molécula; as partículas componentes da substância são os *íons* (positivos e negativos) e, portanto, a força “intermolecular” confunde-se com a própria força da ligação química (que é a força de atração eletrostática que mantém “dois” íons de cargas opostas unidos). Veja bem a importância disso: normalmente esperamos que a força da ligação química (que mantém os átomos unidos na molécula) seja bem maior do que as forças intermoleculares³⁴; mas no caso de substâncias iônicas, isso não se aplica.

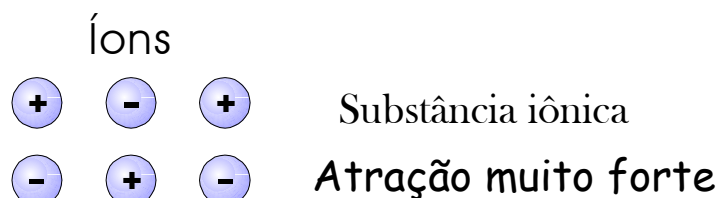


Figura 1.3.2. Forças “intermoleculares” em substâncias iônicas comparam-se à força da ligação química

2. Se a molécula da substância contém um dipolo permanente (devido à polaridade de uma ou mais de suas ligações covalentes), então podemos facilmente ver como essas moléculas se atraem umas às outras: o lado positivo do dipolo de uma molécula atrai o lado negativo do dipolo da outra molécula. Essa atração é forte, mas agora ela é, como esperado, menor do que a força das ligações químicas (tente explicar por quê).

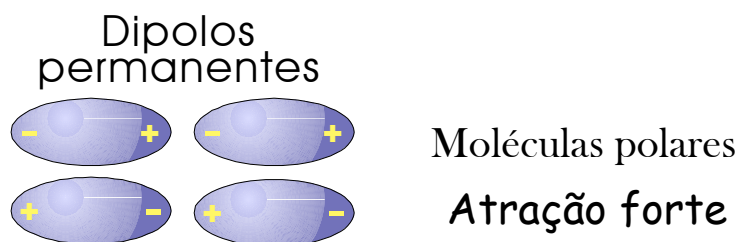


Figura 1.3.3. Forças intermoleculares entre moléculas polares

3. E quando as moléculas não contêm dipolos (são *apolares*), como é que elas podem se atrair? Pense numa molécula como uma entidade não *estática*, mas contendo elétrons em constante *movimento*; é razoável pensar que num

³⁴ Por quê? Você acha que teria sentido esperar que as forças intermoleculares fossem maiores do que as forças das ligações químicas?

determinado momento a distribuição de cargas nessa molécula pode não ser perfeitamente simétrica, e apareçam então pequenos dipolos instantâneos neste momento. Esses dipolos desaparecerão em muito pouco tempo, podendo levar a uma molécula neutra ou a outros dipolos, inclusive contrários; mas *no curto espaço de tempo em que eles existem*, eles podem *induzir* a formação de dipolos contrários na molécula vizinha, levando as duas a se atraírem mutuamente.

Moléculas originalmente neutras

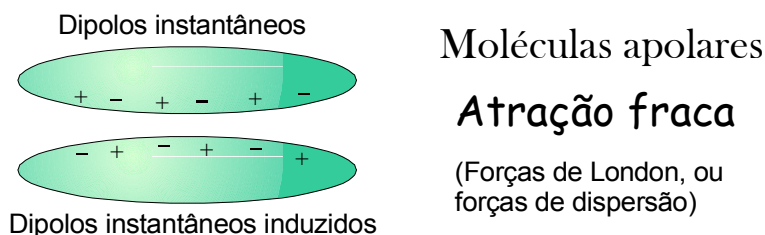


Figura 1.3.4. Forças intermoleculares entre moléculas apolares

Estas forças são bem menores do que as anteriores, mas existem e desempenham importante papel nas propriedades físicas das substâncias.

Naturalmente, você percebeu que os casos relacionados acima foram todos bem separadinhos para que cada caso envolvesse apenas um tipo de molécula. Mas é claro que podemos ter casos (como numa mistura de substâncias, por exemplo) em que teremos um íon interagindo com uma molécula neutra: você percebe que o íon tende a induzir um dipolo na molécula neutra, com a carga contrária próxima ao íon; a atração que resulta aí não é tão forte como entre dois íons de carga contrária, é mais semelhante às atrações dos itens 3 ou 2. Da mesma forma, moléculas polares podem induzir dipolos em moléculas neutras, mas a atração acaba sendo fraca como a do item 3.

Moléculas apolares com íons ou com moléculas polares

Atração fraca

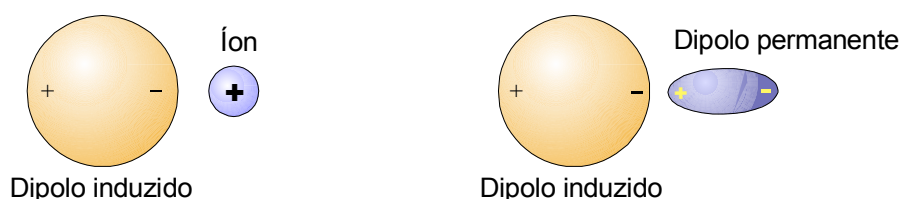
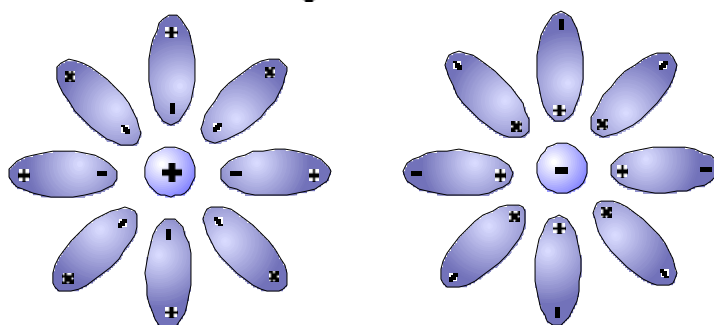


Figura 1.3.5. Forças intermoleculares entre moléculas apolares e íons ou moléculas polares

No caso, porém, de íons com moléculas polares (como a da água, por exemplo), a atração é bem forte. Quando dissolvemos em água uma substância iônica como o cloreto de sódio, os íons de sódio e de cloro separam-se uns dos outros porque a atração entre eles e as moléculas de água é muito forte; cada íon pode ser rodeado por várias moléculas de água, orientadas de forma a ficar com a carga contrária voltada para o íon, num processo que chamamos de *solvatação*. Você deve observar bem que a figura a seguir mostra apenas duas dimensões, mas o processo ocorre em *três dimensões* (há moléculas polares também na frente e atrás dos íons, que não foram mostradas para deixar a figura mais fácil de compreender).

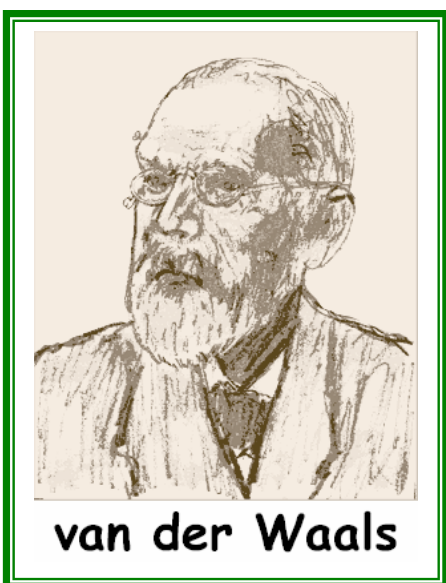
Íons e moléculas polares - Solvatação Atração forte



(Figura em duas dimensões apenas)

Figura 1.3.6. Forças intermoleculares entre íons e moléculas polares

Você deve se esforçar para aprender e saber usar a terminologia que vamos expor agora, porque muitos textos e até questões de provas são redigidos de tal forma que, se você não dominar esta terminologia, não conseguirá compreender. Vamos traduzir as definições dadas pela IUPAC:



Forças de van der Waals³⁵: as forças de atração ou repulsão entre entidades moleculares (ou entre grupos dentro da mesma entidade molecular) diferentes daquelas que são devidas à formação de ligação ou à interação eletrostática de íons ou grupos iônicos uns com os outros ou com moléculas neutras. A expressão inclui forças |dipolo-dipolo|, |dipolo-dipolo induzido| e |forças de London| (|dipolo instantâneo-dipolo induzido|).

Esta expressão é às vezes usada livremente para a totalidade das forças intermoleculares atrativas ou repulsivas.

³⁵ Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923, cientista holandês, laureado com o prêmio Nobel de Física em 1910. Ele foi o primeiro a perceber que era necessário levar em conta os volumes das moléculas e as forças intermoleculares para estabelecer as relações entre pressão, volume e temperatura de gases e de líquidos. Foi também o descobridor da Lei dos Estados Correspondentes.



Forças de London³⁶, ou **forças de dispersão**: forças de atração entre moléculas apolares, devidas à sua mútua polarizabilidade. Elas são também componentes das forças entre moléculas polares.

Simplificadamente, “forças de van der Waals” é uma expressão mais geral, que se aplica aos casos discutidos nos itens 2 e 3 acima; não se aplicaria ao tipo do item 1 (substâncias iônicas), mas nem todos respeitam essa limitação. “Forças de London”, por outro lado, somente se aplica ao caso do item 3, quando as moléculas são apolares; trata-se de um caso especial das forças de van der Waals. “Forças de dispersão” é expressão sinônima de “Forças de London”.

Ligações de hidrogênio, ou pontes de hidrogênio

O átomo de hidrogênio tem propriedades especiais por ser um átomo muito pequeno, sem elétrons no interior: por dentro da camada de valência há apenas o núcleo do átomo, o próton. Uma das propriedades que só o átomo de hidrogênio apresenta é a capacidade de exercer uma força de atração intermolecular chamada ligação de hidrogênio, ou ponte de hidrogênio.

A ligação de hidrogênio só pode ocorrer quando o hidrogênio estiver ligado a um átomo pequeno e muito eletronegativo: apenas F, O, N satisfazem as condições necessárias. Para nós é particularmente importante que você se lembre que *hidrogênio ligado a carbono **não** faz ligação de hidrogênio!*

Quando o hidrogênio está ligado a um átomo muito eletronegativo, a densidade eletrônica em torno do próton fica bem baixa; esta parte da molécula é então fortemente atraída pelos pares de elétrons do F, O, N *de outra molécula*, estabelecendo então a ligação de hidrogênio.

³⁶ Fritz Wolfgang London, 1900-1954, cientista de nacionalidade problemática: ele nasceu em Breslau, Alemanha, que é hoje Wrocław, Polônia; daí, alguns dizem que ele é alemão, outros dizem que é polonês! Enigmas à parte, ele viveu em alguns lugares da Europa e em 1939 emigrou para os EUA. Estudou superfluidos e supercondutividade, além de elaborar sua teoria sobre forças intermoleculares.

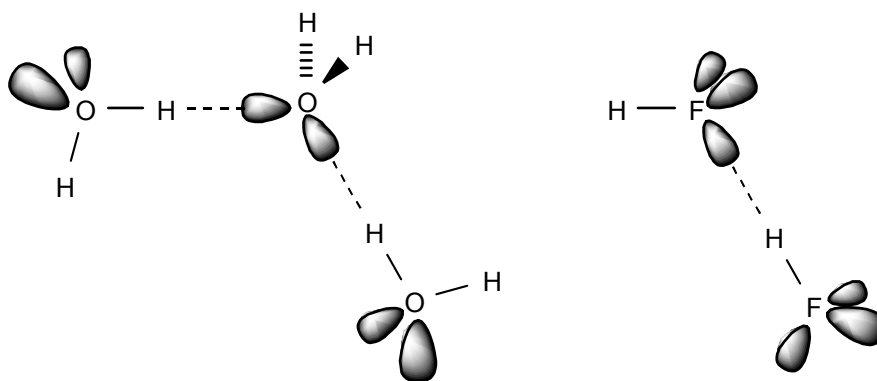


Figura 1.3.7. Ligações de hidrogênio

A força envolvida na ligação de hidrogênio não é puramente atração eletrostática; há um certo caráter covalente nessa ligação. Apesar de ser mais forte do que a maioria de outras forças intermoleculares, porém, a ligação de hidrogênio é mais fraca do que as ligações químicas iônicas ou covalentes.

Quando uma molécula tem átomos de F, O, N em posições favoráveis, pode ocorrer também a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares:³⁷

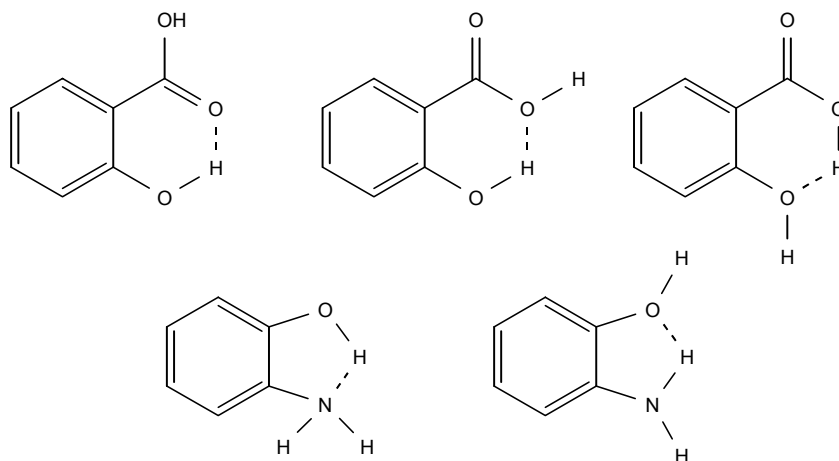


Figura 1.3.8. Ligações de hidrogênio intramoleculares

As ligações de hidrogênio representam importante papel tanto nas propriedades especiais da água como em moléculas de extrema importância para os seres vivos: elas determinam a forma das proteínas, e constituem a força que une as hélices do DNA e do RNA³⁸.

Ponto de fusão e ponto de ebulição

Como já vimos, a substância só pode passar para o estado líquido se a energia cinética de suas moléculas for suficiente para que elas “escapem” do poço da curva de Lennard-Jones; no estado líquido as moléculas não mantêm mais posições médias fixas, mas a força de atração entre elas ainda é considerável comparada à sua energia cinética. As forças intermoleculares são suficientemente grandes para manter as moléculas do líquido unidas umas às outras, formando um corpo material que, no

³⁷ Na figura foram representadas todas as possibilidades de ligações de hidrogênio intramoleculares, mas é comum que as moléculas apresentem forte preferência por uma das formas, em detrimento das outras.

³⁸ Foram usadas aqui as siglas em inglês do ácido ribonucleico e do ácido desoxirribonucleico, que estão se tornando cada vez mais universalmente utilizadas.

entanto, não consegue manter forma definida; a força gravitacional da Terra facilmente faz o líquido tomar a forma da vasilha que o contém, levando sua superfície a se tornar plana.³⁹

Para uma substância passar à forma gasosa, é preciso que a energia cinética das moléculas seja tão superior às forças de atração, que estas se tornem irrelevantes. Para que um gás possa se expandir sempre, ocupando todo o volume de qualquer recipiente em que o coloquemos, é claro que a força de atração entre suas moléculas tem que poder ser considerada irrelevante.

Vemos então que, para fundir um sólido, é preciso fornecer calor até que a temperatura corresponda a uma energia cinética das moléculas que seja, a grosso modo, comparável à força que mantém as moléculas unidas; portanto, as substâncias iônicas (que têm maior força de atração entre as “moléculas”) devem ter pontos de fusão muito altos; em seguida, com pontos de fusão mais baixos, vêm as substâncias que têm moléculas polares. Finalmente, as de pontos de fusão menores são aquelas que têm moléculas apolares. Verifique na tabela 1.3.1 se os valores estão de acordo com essa argumentação.

Tabela 1.3.1. Pontos de fusão e de ebulição

	Massa molecular	Momento de Dipolo (D)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
NaCl	58,44	9,001	801	1413
KF	58,10	8,585	858	1505
LiI	133,85	7,428	449	1180
HCl	36,46	1,109	-114,8	-84,9
HBr	80,91	0,827	-88,5	-67,0
HI	127,91	0,448	-50,8	---
CH ₄	16,04	0	-182	-164
CCl ₄	153,82	0	-23	76,5

Mais ou menos, não é? Ficamos bem longe de obter uma correlação exata, mas de um modo geral as substâncias iônicas têm pontos de fusão muito altos, e as apolares têm pontos de fusão bem baixos; os pontos de ebulição acompanham mais ou menos os pontos de fusão.

Comparando metano com tetracloreto de carbono você pode perceber a grande influência que tem a **massa molecular** nessas propriedades físicas. Isto seria mesmo de se esperar, já que a energia cinética é função da massa e da velocidade da molécula. Para fazer boas comparações, portanto, devemos escolher exemplos de mesma massa molecular e também de moléculas aproximadamente do mesmo **tamanho**, pois é razoavelmente óbvio que as forças intermoleculares (pense principalmente nas forças de dispersão, ou de London) variam bastante com o tamanho da molécula. Compare agora os exemplos das tabelas a seguir, onde os compostos têm todos aproximadamente a mesma massa molecular.

³⁹ Com pequenos volumes de líquidos, porém, a tensão superficial pode facilmente ser maior do que a força gravitacional; uma gota de mercúrio na mesa, ou uma gota de água em uma superfície engordurada, apresentam forma quase esférica, e não têm, de modo algum, superfície plana.

Tabela 1.3.2. Pontos de fusão e de ebulição de substâncias de massa molecular semelhante

	Massa molecular	Momento de dipolo (D)	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)
2-Metilbutano	72,15	0,13	27,8	-159,9
Metil-n-propil éter	74,12	1,107	38,9	---
Éter etílico	74,12	1,15	34,5	-116,2
Propanotiol	76,16	1,6	67	-113
2-Metilpropanol	74,12	1,64	108	-108
n-Butanol	74,12	1,66	117,2	-89,5
Acetato de metilo	74,08	1,72	57	-98,1
Ácido propanóico	74,08	1,75	141	-20,8
THF (tetra-hidrofurano)	72,11	1,75	67	-108
Tiaciclobutano	74,14	1,85	94,7	-73,2
Cloreto de n-propilo	78,54	2,05	46,6	-122,8
Cloreto de iso-propilo	78,54	2,17	35,7	-117,2
Cloreto de acetilo	78,5	2,72	50,9	-112
Butiraldeído	72,11	2,72	75,7	-99
2-Butanona	72,11	2,78	79,6	-86,3
Nitroetano	75,07	3,23	115	-50
N,N-Dimetilformamida	73,09	3,82	149	-60,5
Dimetil sulfóxido	78,13	3,96	190	18,4
Butironitrila	69,11	4,07	118	-112

Nesta tabela os compostos foram ordenados em ordem crescente de seus momentos de dipolo. Se a correlação fosse perfeita, os pontos de ebulição e de fusão estariam também em ordem crescente. Você pode ver que não ocorre isto, mas os valores apresentam uma clara tendência a aumentar conforme percorremos as colunas de cima para baixo.

As cores da tabela têm o seguinte significado:

Preto: compostos contendo apenas C, H, O, sem grupos OH na molécula;

Vermelho: compostos contendo C, H, O, com grupos OH;

Laranja: compostos contendo enxofre;

Verde: compostos contendo cloro;

Azul: compostos contendo nitrogênio

Comparando apenas os valores correspondendo a compostos de mesma cor (que, naturalmente, apresentam maior semelhança entre si), você percebe um considerável aumento na regularidade (sem, no entanto, atingir a perfeição). Os gráficos das figuras a seguir permitem uma visualização bem melhor da situação. Nesses gráficos foram usadas as mesmas cores da tabela.

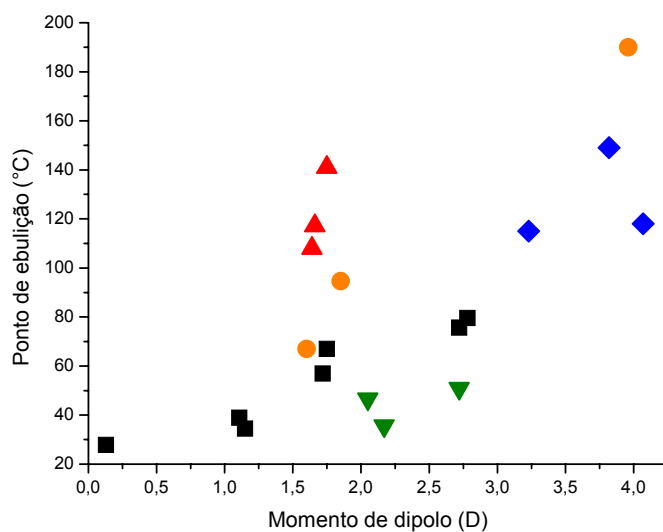


Figura 1.3.9. Pontos de ebulição e momentos de dipolo

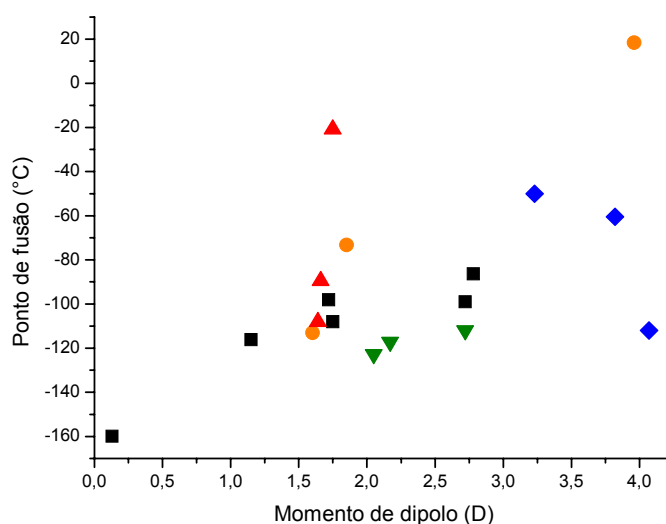


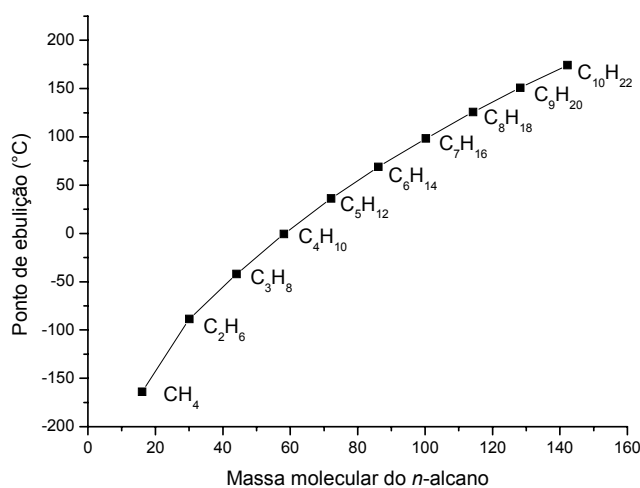
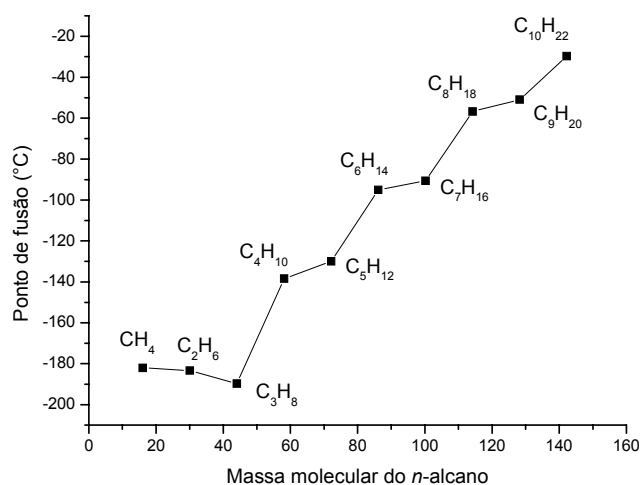
Figura 1.3.10. Pontos de fusão e momentos de dipolo

Você certamente já percebeu que os compostos correspondentes aos triângulos vermelhos são bem diferentes daqueles dos quadrados pretos devido às *ligações de hidrogênio*. Compostos contendo grupos OH ou NH podem fazer ligações de hidrogênio, acrescentando mais um tipo de força intermolecular que tende a elevar tanto o ponto de fusão como de ebulição.

A seguir você pode ver uma tabela e dois gráficos mostrando como variam os pontos de fusão e os pontos de ebulição de uma série de compostos de natureza muito semelhante (os alcanos de cadeia linear) conforme aumenta a massa molecular (e, portanto, aumenta também o tamanho da molécula). Observe bem a forte influência que têm esses dois fatores nos pontos de fusão e de ebulição.

Tabela 1.3.3. Pontos de ebulição e de fusão de alcanos lineares

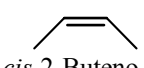
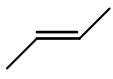
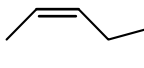
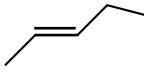
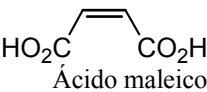
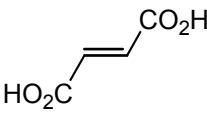
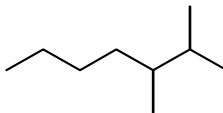
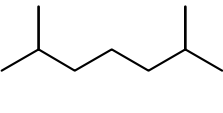
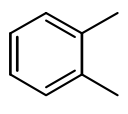
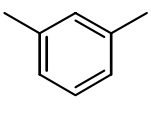
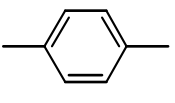
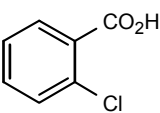
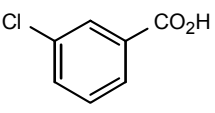
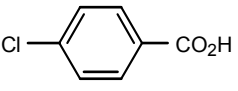
	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Massa Molecular
Metano	-164	-182	16,04
Etano	-88,6	-183,3	30,07
n-Propano	-42,1	-189,7	44,1
n-Butano	-0,5	-138,4	58,12
n-Pentano	36,1	-130	72,15
n-Hexano	69	-95	86,18
n-Heptano	98,4	-90,6	100,2
n-Octano	125,7	-56,8	114,23
n-Nonano	150,8	-51	128,26
n-Decano	174,1	-29,7	142,28

**Figura 1.3.11. Ponto de ebulição versus massa molecular para alcanos lineares****Figura 1.3.12. Ponto de fusão versus massa molecular para alcanos lineares**

Você certamente percebeu que, enquanto os pontos de ebulição aumentam de forma bem regular com a massa molecular, os pontos de fusão apresentam certas irregularidades. Por quê essa diferença?

A diferença é natural, porque o ponto de fusão refere-se à passagem de sólido para líquido; no estado sólido as moléculas ficam bem arranjadinhas em uma estrutura cristalina, podendo ficar bem próximas umas das outras, e é essa proximidade que é responsável pela força de atração, que é o que mantém o estado sólido. É de se esperar, portanto, que quando as moléculas podem se aproximar mais umas das outras, o ponto de fusão seja mais alto. O ponto de fusão é, por isso, muito sensível a fatores como a *simetria* das moléculas – moléculas mais simétricas podem se aproximar mais no estado sólido, e então tendem a ter pontos de fusão mais altos. Os pontos de ebulição são muito menos sensíveis a essas diferenças. Compare os valores da tabela 1.3.4 e veja se estão de acordo com essas considerações.

Tabela 1.3.4. Pontos de fusão e de ebulição de isômeros

	PF (°C)	PE (°C)		PF (°C)	PE (°C)
 <i>cis</i> -2-Buteno	-138,9	3,7	 <i>trans</i> -2-Buteno	-105,5	0,9
 <i>cis</i> -2-Penteno	-151,4	36,9	 <i>trans</i> -2-Penteno	-136	36,3
 Ácido maleico (<i>cis</i> -butenodióico)	139	---	 Ácido fumárico (<i>trans</i> -butenodióico)	300	---
 2,3-Dimetil-heptano	-116	140,5	 2,6-Dimetil-heptano	-102,9	135,2
 <i>o</i> -Xileno	PF (°C) PE (°C)	-25,2 144,4	 <i>m</i> -Xileno	-47,9 139,1	
			 <i>p</i> -Xileno	+13,3 138,3	
 Ácido <i>o</i> -clorobenzóico	PF (°C)	142	 Ácido <i>m</i> -clorobenzóico	158	
			 Ácido <i>p</i> -clorobenzóico	243	

Mesmo considerando a influência da simetria nos pontos de fusão, não lhe parece que a diferença entre os pontos de fusão dos ácidos maleico e fumárico é meio exagerada? Será que isso pode ter algo a ver com ligações de hidrogênio inter e intramoleculares?

Você tem aqui uma amostra daquele que é o maior problema para quem estuda e tenta compreender química e, em especial, química orgânica: quase sempre, quando tentamos estabelecer uma relação entre dois fatores, descobrimos que há vários outros fatores interferindo; muitos destes fatores não são facilmente quantificáveis em valores contínuos (por exemplo, como é que você quantificaria a *simetria* de uma molécula para obter valores que variassem continuamente?), o que dificulta extraordinariamente o estabelecimento de fórmulas ou mesmo de regras simples e confiáveis. Por isso, ao estudar química orgânica, você terá que exercitar ao máximo sua capacidade para organizar dados experimentais e estabelecer conexões entre eles; ao mesmo tempo, você terá que aprender a tirar o máximo proveito de previsões que só podem ser feitas em nível aproximado, e estão sendo constantemente contrariadas por algum fator que, por alguma razão, não havia sido considerado.

Solubilidade

É claro que *solubilidade* é outra propriedade física que depende principalmente das forças intermoleculares. Mas essa dependência é um pouco diferente do que ocorre com os pontos de fusão e de ebulição, pois agora vamos *misturar* moléculas de mais de um tipo, as moléculas do soluto e do solvente.

Para simplificar, vamos considerar apenas o caso de um solvente líquido e um soluto sólido. O processo de dissolução pode ser considerado como a soma de três processos:

1. ***Separação das moléculas do sólido umas das outras***, para que as moléculas do sólido possam se misturar com as do líquido. Naturalmente, você já sabe que este processo *consome* energia, ou *requer* energia.
2. ***Separação das moléculas do solvente umas das outras***, para que as moléculas do sólido possam entrar no espaço assim aberto. Este processo também *consome* energia.
3. ***Ligação das moléculas dissolvidas do soluto com as moléculas do solvente***. Este processo libera energia.

Vai ou não vai ocorrer dissolução de tal sólido em tal líquido? Como “prever” isso?

A esta altura você já deve ter se habituado a pensar que, para que um processo ocorra espontaneamente, a condição é que a energia potencial do estado final seja menor do que a energia potencial do estado inicial. No entanto, agora não podemos mais fazer a simplificação que temos feito, de ignorar a entropia, pois a entropia desempenha um papel muito importante na dissolução. Temos agora que considerar a *energia livre*, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, que inclui a entropia ΔS em sua definição. Reformulamos nossas considerações a este respeito da seguinte forma:

Os sistemas evoluem espontaneamente para o estado de menor energia livre.

Isto significa que os sistemas evoluem espontaneamente para o estado de menor entalpia (H) e maior entropia (S), ou, melhor dizendo, para o estado em que a combinação $H - TS$ seja mínima.

Observe bem que, se os sistemas só pudessem ir espontaneamente para um estado de menor energia (H), então não seria possível a existência de processos espontâneos *endotérmicos* (pois, para o processo ser endotérmico, o sistema tem obrigatoriamente que ir de um estado de menor energia para outro de maior energia) (não se esqueça do princípio de conservação da energia). Ora, sabemos que existem processos espontâneos endotérmicos (por exemplo, a dissolução do cloreto de amônio em água), por isso não podemos ignorar o papel da entropia na determinação da espontaneidade dos processos (o sistema só pode ir para um estado de maior energia (H) porque o aumento de entropia compensa; no fim, o sistema foi para um estado de menor energia livre (G)).

A simplificação que estivemos fazendo (e vamos voltar a fazer em outras ocasiões) de ignorar a entropia baseia-se no fato de que o termo $T\Delta S$ nunca é muito grande; quando a diferença de energia ΔH é grande, portanto, podemos ignorar o termo $T\Delta S$ em raciocínios aproximados.

Você sabe que a entropia está fortemente relacionada com a desordem (maior desordem corresponde a maior entropia); fica assim claro que os sistemas tendem a evoluir para o estado de maior desordem, quando a energia envolvida não impede.⁴⁰

É bem evidente que o estado em que o soluto está dissolvido é mais desordenado do que o estado em que o soluto está separado do solvente. Portanto, é claro que a entropia *é sempre favorável a que ocorra a dissolução*.

Isto posto, nossa previsão volta a ser baseada exclusivamente nas energias envolvidas nos três processos enumerados nos itens 1-3 acima, mas lembrando sempre que, nos casos em que a diferença de energia (entre o estado “dissolvido” e o estado “não dissolvido”) não for muito grande, a entropia poderá ser o fator determinante da espontaneidade do processo.

Vamos considerar os seguintes casos separadamente:

- **Soluto polar e solvente polar:** a separação das moléculas do sólido requer muita energia, e a separação das moléculas do solvente também requer muita energia; a ligação do soluto com o solvente, porém, também libera muita energia; com a ajuda da entropia, a dissolução é freqüentemente *favorecida*.
- **Soluto apolar e solvente apolar:** é requerida pouca energia para a separação das moléculas tanto do soluto como do solvente; a energia liberada pela ligação do soluto com o solvente também é pequena; novamente, com a ajuda da entropia, a dissolução é freqüentemente *favorecida*.

⁴⁰ Para se convencer da importância deste ponto, pense (ou realize, mesmo) no seguinte experimento: em uma assadeira de bolo tipo bandeja retangular, colocam-se 20 bolinhas azuis e 20 bolinhas vermelhas, bem enfileiradas e separadas. As bolinhas devem ser de tal tamanho que não ocupem todo o espaço da bandeja. O que ocorre se você começar a agitar a bandeja (levando-a para a esquerda e para a direita alternadamente)? Você pode fazer o experimento, se quiser, mas na verdade você já sabe o que vai acontecer: as bolinhas vão se desorganizar e se misturar umas com as outras. Você pode passar muito tempo agitando a bandeja, e jamais vai conseguir que essa agitação leve as bolinhas a se organizarem como estavam no começo do experimento (apesar de isto ser muito improvável, mas hipoteticamente possível). Veja que isto mostra que há uma “força” natural irresistível conduzindo o sistema para o estado de maior desordem, e isto não tem nada a ver com a energia, pois todos os estados possíveis das bolinhas em uma bandeja colocada na horizontal têm a mesma energia potencial gravitacional. Esta tendência provém do fato de que existem muito mais estados desordenados do que estados ordenados; a probabilidade de que o sistema fique em um estado desordenado é, portanto, muito maior. Experimente também embaralhar um baralho até que as cartas fiquem em ordem; impossível, não é?

- **Soluto polar e solvente apolar:** muita energia é requerida para separar as moléculas do soluto, e não há compensação para essa energia na ligação das moléculas do soluto com as do solvente (não há ligação forte entre moléculas polares e moléculas apolares); mesmo com a ajuda da entropia, a dissolução é geralmente *desfavorecida*.
- **Soluto apolar e solvente polar:** agora é a separação das moléculas do solvente que requer muita energia, para a qual não há compensação na ligação das moléculas do soluto com as do solvente. Mesmo com a ajuda da entropia, a dissolução é geralmente *desfavorecida*.

Estas são as considerações que conduzem à regra, que você com certeza já conhecia, que diz que “polar dissolve polar; apolar dissolve apolar”.

Substâncias iônicas podem facilmente ser incluídas nisso tudo, simplesmente considerando que as substâncias iônicas constituem apenas o extremo de máxima polaridade.

Além dessas considerações, devemos sempre lembrar do importante papel desempenhado pelas ligações de hidrogênio, que podem ocorrer entre moléculas de soluto, de solvente ou de ambos, influenciando fortemente as energias envolvidas nos processos. E finalmente, não se esqueça que muitas aparentes dissoluções são, na verdade, reações químicas: ao agitar ácido benzóico com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, aos nossos olhos ocorre uma dissolução; mas na realidade, o ácido benzóico foi transformado em benzoato de sódio, e foi este composto que se dissolveu.

Como usar a regra

Agora que temos uma regra, só falta aprendermos a usá-la. Há três aspectos que devemos considerar cuidadosamente:

1. Uma regra simplificada é necessariamente inexata, pois para simplificar tivemos que ignorar os aspectos que complicavam.
2. Como já discutimos anteriormente, “polar” e “apolar” são termos que exigem interpretação inteligente. Não podemos dividir as moléculas em duas categorias, moléculas polares e moléculas apolares, pela simples razão que a polaridade é uma grandeza que pode variar continuamente de zero (para H_2 , por exemplo) até um valor máximo, que corresponde a uma substância totalmente iônica; como existem moléculas com quase todos os valores intermediários possíveis, não há como estabelecer um ponto definido para dividir em dois grupos. Por outro lado, se insistirmos em fazer uma divisão arbitrária, estaremos sempre com casos intermediários que não se definem de maneira clara (a água, que é meio polar, vai dissolver melhor aquele que é mais um pouco polar ou aquele que é um pouco menos polar?!).
3. O aspecto mais importante: as regras, para serem simples, referem-se em geral a ***um único aspecto do problema***, mas a verdadeira compreensão só pode advir quando consideramos ***todos os aspectos relevantes***. Como exemplo, considere o seguinte: não lhe parece que RCO_2H deve ser mais polar do que (ou pelo menos tão polar quanto) RCH_2OH ? Afinal, no primeiro caso temos

dois átomos bem eletronegativos (oxigênio) ligados ao carbono, e uma ligação π facilmente polarizável, enquanto que no segundo caso há apenas um oxigênio, e não há ligações π . Com base nisso e na regra simplificada, você chegaria à conclusão de que o ácido decanóico, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{H}$, deveria ser mais solúvel em água (um solvente polar) do que o etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, não? E no entanto etanol é miscível com água em qualquer proporção, mas o ácido decanóico apresenta a pífia solubilidade de 0,015 g por 100 g de água. É claro que cometemos um erro ao aplicar a regra: esquecemos de considerar que a molécula do ácido decanóico é constituída de uma parte bem grande (C_9H_{19}) de uma cadeia carbônica praticamente sem nenhuma polaridade, e apenas uma pequena parte na ponta da cadeia tem polaridade; para dissolvermos essa molécula tão comprida, teríamos que separar grande número de moléculas de água umas das outras, e a compensação (moléculas de água unindo-se à parte polar da molécula do ácido) seria muito pequena, pois só o extremo da cadeia é polar. A dissolução é, então, energeticamente desfavorável. No entanto, decanoato de sódio (RCO_2Na) é bastante solúvel em água; tente explicar isso sozinho.

Você já compreendeu então que é preciso ser cuidadoso ao utilizar uma regra simples. A melhor maneira de aprender é através do estudo de exemplos, que lhe darão uma boa idéia da relatividade dos termos empregados, que variam até com a especialização dos químicos que usam esses termos. Para um químico orgânico que trabalha com cromatografia, hexano é apolar e acetato de etilo é polar; para o mesmo químico orgânico, quando ele está fazendo extrações de produtos de alguma fase aquosa, tanto o hexano como o acetato de etilo poderiam ser considerados apolares, pois nenhum dos dois se dissolve apreciavelmente em água (ao contrário do metanol e da acetona, por exemplo); para um químico inorgânico que trabalhe com soluções aquosas, são ambos apolares, certamente, pois não dissolvem seus sais iônicos.

Os solventes orgânicos comuns (hexano, benzeno, éter, tetra-hidrofurano, acetato de etilo, acetona, metanol, etanol, dimetil-sulfóxido, etc.) são quase todos miscíveis uns com os outros; as principais exceções ocorrem mais pelas possibilidades de formação de ligação de hidrogênio do que pelas diferenças de polaridade (por exemplo, etileno-glicol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, é muito pouco solúvel em benzeno).

Álcoois, ácidos carboxílicos e outros compostos polares *de cadeia pequena* são solúveis em água, mas compostos orgânicos apolares ou os de cadeia longa (apolar) não se dissolvem em água.

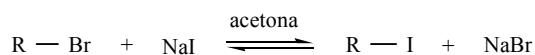
Os açúcares em geral (compostos que têm muitos grupos $-\text{CHOH}-$ na mesma molécula) são insolúveis em solventes orgânicos (incluindo etanol), mas são solúveis em água.

Sais inorgânicos iônicos em geral são solúveis em água (mas não se esqueça que há muitos sais insolúveis), mas não em solventes orgânicos. No entanto, iodeto de sódio é *muito* solúvel em acetona (mas o cloreto e o brometo são insolúveis), iodeto de lítio é bem solúvel em tetra-hidrofurano, hidróxido de potássio (não é sal, mas é iônico) é *muito* solúvel em etanol, e vários sais como cloreto férrico, nitrato de prata, etc., podem formar soluções de concentração apreciável com solventes como o metanol ou etanol. Dimetil-sulfóxido, por outro lado, dissolve grande número de sais inorgânicos.

O uso do bom senso e a experiência pessoal no laboratório são essenciais para um químico aprender a usar regras simplificadas de uma forma que possa ser considerada proveitosa e não desastrosa.

Problemas

1. Muitos cloretos ou brometos de alquila ($R-Cl$ ou $R-Br$) podem ser transformados nos correspondentes iodetos de alquila ($R-I$) simplesmente misturando uma solução do cloreto ou brometo de alquila em acetona com uma solução de iodeto de sódio em acetona. Sugira uma explicação para o fato de que o equilíbrio representado na equação abaixo fique, normalmente, bem deslocado para a direita. Sugestão: leia o penúltimo parágrafo da seção “Como usar a regra”.



2. Faça uma tabela com os dados a seguir, atribuindo a cada composto o ponto de fusão correspondente.

Compostos:

$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} - \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{HO} & & \text{OH} \end{array}$

Ácido oxálico

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

Ácido acético

$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} - \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{O} - \text{C} \\ & || \\ & \text{O} \end{array}$

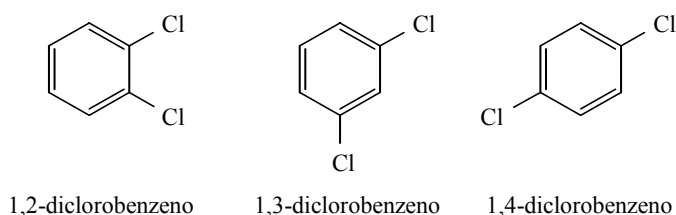
Anidrido acético

NaCl

Cloreto de sódio

Pontos de fusão: 804 °C; 16,7 °C; 189,5 °C (dec.); -73 °C.

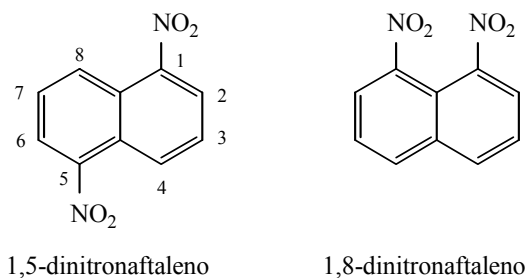
3. Os compostos 1,2-, 1,3-, e 1,4-diclorobenzeno apresentam os pontos de fusão (**não** respectivamente) de +55 °C, -17 °C e -24 °C. Considerando que este caso é semelhante ao dos xilenos, a qual isômero corresponde cada ponto de fusão?



4. O ponto de ebulição do *m*-diclorobenzeno é 172 °C. Escolha, entre as possibilidades apresentadas, a faixa que deve englobar os pontos de ebulição dos três isômeros da forma mais exata possível.

- 171,8 °C a 172,2 °C
- 20 °C a -10 °C
- 160 °C a 190 °C
- 17 °C a +55 °C
- 0 °C a 300 °C

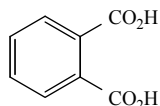
5. Você leu em um livro de química orgânica que a nitração de 1-nitronaftaleno produz uma mistura de 1,5-dinitronaftaleno e 1,8-dinitronaftaleno. Você fez a reação e realmente obteve dois produtos principais, que você separou e purificou. Determinando os pontos de fusão, encontrou os valores de 216 °C e 171 °C. Qual ponto de fusão corresponde a qual isômero?



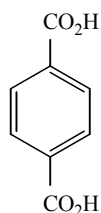
6. Quando se tenta oxidar um álcool primário a aldeído, muitos oxidantes oxidam o aldeído formado a ácido carboxílico, resultando em rendimento muito baixo de aldeído. Para álcoois de pequena cadeia (etanol, propanol, butanol, por exemplo) podemos adotar o seguinte procedimento: goteja-se o álcool em

uma solução aquosa **aquecida** contendo dicromato de potássio e ácido sulfúrico; o aldeído, assim que se forma, destila para fora da mistura oxidante, assim reduzindo bastante a formação de ácido. Naturalmente, para que isso funcione, é preciso que os aldeídos tenham pontos de ebulição bem menores do que os álcoois correspondentes. Em quê se baseia este método?

7. O Merck Index fornece os seguintes conjuntos de propriedades para os isômeros abaixo:



Phthalic acid. Crystals, mp about 230° when rapidly heated, forming phthalic anhydride and water. One gram dissolves in 160 mL water, 10 mL alcohol, 205 mL ether, 5.3 mL methanol; practically insol in chloroform.



Terephthalic acid. Crystals. Sublimes at 402°. Practically insol in water, chloroform, ether, acetic acid; slightly sol in cold alcohol, more in hot alcohol; sol in alkalis.

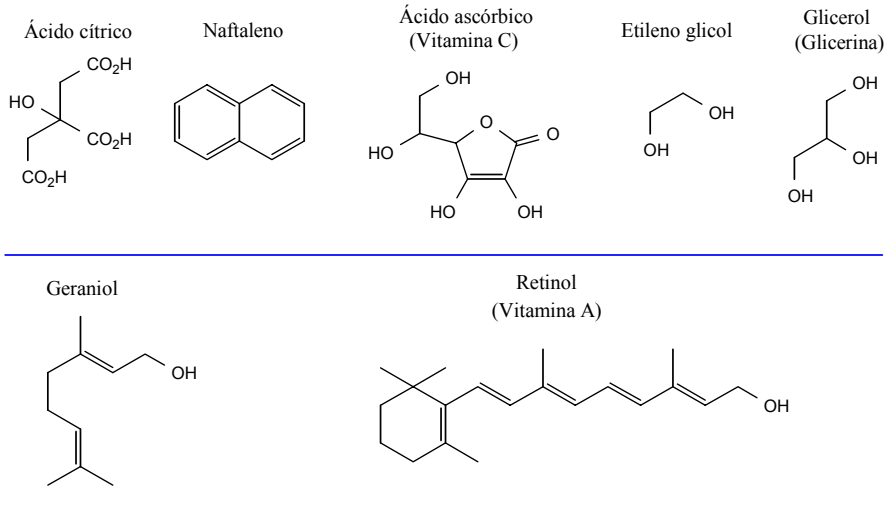
Justifique o melhor que puder essas propriedades. Será que as ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares podem ajudar na justificativa?

8. A tabela abaixo fornece as solubilidades em água (temperatura *aproximadamente* a mesma para todos os casos) de vários ácidos carboxílicos.

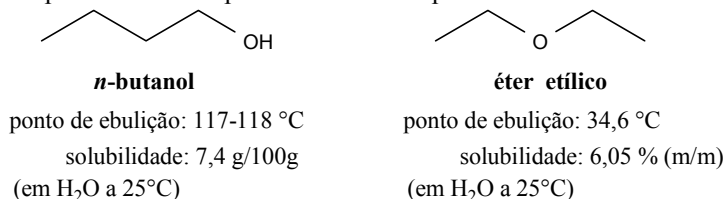
Nome comum	Nome sistemático	Fórmula	Solubilidade em H ₂ O
Ácido acético	Ácido etanóico	CH ₃ CO ₂ H	miscível
Ácido propiônico	Ácido propanóico	CH ₃ (CH ₂)CO ₂ H	miscível
Ácido butírico	Ácido butanóico	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	miscível
Ácido valérico	Ácido pentanóico	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	1 g/30 g H ₂ O
Ácido capríco	Ácido hexanóico	CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	1,082 g/100 g H ₂ O
Ácido enântico	Ácido heptanóico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	0,2419 g/100 g H ₂ O
Ácido cáprico	Ácido decanóico	CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	0,015 g/100 g H ₂ O
Ácido palmítico	Ácido hexadecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	insolúvel

- (a) Faça um gráfico com os valores da tabela.
 (b) Explique por quê a solubilidade em água diminui à medida que aumenta a cadeia carbônica.

9. Quais dos compostos abaixo você esperaria que fosse muito solúvel ou pouco solúvel em água e em hexano?



10. O éter etílico e o *n*-butanol representados abaixo são isômeros; apesar de terem a mesma massa molar, seus pontos de ebulição são muito diferentes um do outro. Por outro lado, a solubilidade em água é praticamente a mesma para os dois compostos. Como se explica isso?

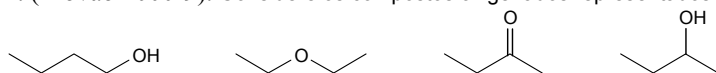


Questões do provão

1. (Provão 2000-8). Sobre qual dos seguintes compostos devem atuar, exclusivamente, forças de London (também chamadas forças de dispersão)?

- (A) Dióxido de enxofre.
- (B) Monóxido de carbono.
- (C) Pentacloreto de fósforo.
- (D) Sulfeto de hidrogênio
- (E) Fluoreto de hidrogênio.

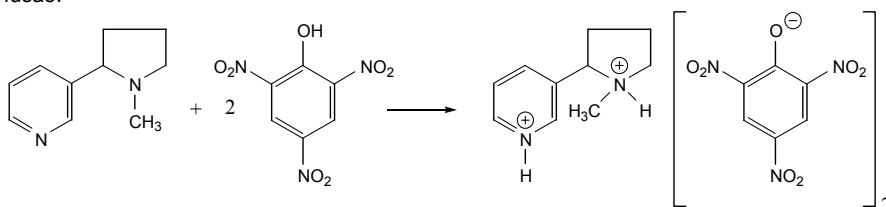
2. (Provão 2000-9). Considere os compostos oxigenados representados abaixo.



A respeito da volatilidade dessas substâncias, é correto afirmar que:

- (A) o éter apresenta a menor volatilidade por possuir o maior momento dipolar.
- (B) O álcool primário é menos volátil do que o secundário por apresentar maior interação entre as cadeias hidrocarbônicas.
- (C) Os álcoois apresentam maior volatilidade devido à formação de ligações hidrogênio.
- (D) A cetona é mais volátil do que o éter por apresentar um carbono com hibridização sp^2 .
- (E) As volatilidades da cetona e do álcool secundário são semelhantes por apresentarem o mesmo arranjo geométrico.

3. (Provão 2000-19). O principal alcalóide presente nas folhas de tabaco é a nicotina. Ela pode ser extraída por solvente orgânico em meio fortemente alcalino. A identificação da nicotina é feita através da formação do derivado dipicrato, conforme reação abaixo, seguida de purificação por recristalização e posterior determinação do ponto de fusão.



O solvente adequado para a recristalização é:

- (A) hexano.
- (B) benzeno.
- (C) acetona.
- (D) etanol/água (1:1).
- (E) tetracloreto de carbono.

Capítulo 1.4

Reações Químicas

Por quê ocorrem reações químicas?

As reações químicas consistem na formação e/ou ruptura de ligações químicas entre os átomos, e já examinamos um aspecto dessa questão ao discutir ligação química (está lembrado?).

O que consideramos na ocasião foi uma forma muito simplificada do que chamamos de termodinâmica das reações químicas: dissemos que as ligações se formam porque a energia potencial da molécula formada é menor do que a soma das energias potenciais dos átomos separados, e *os sistemas tendem a evoluir espontaneamente para o estado de menor energia potencial*. Mais tarde, ao discutirmos solubilidade, introduzimos o conceito de entropia, e corrigimos a afirmativa anterior para sua forma correta: ***os sistemas evoluem espontaneamente para o estado de menor energia livre*** (mínima entalpia e máxima entropia ou, melhor dizendo, mínimo valor de $H - TS (=G)$).

Tudo parece muito simples (e é simples, na realidade), mas para compreender isso realmente bem, é preciso refletir sobre um aspecto que ainda não mencionamos.

Se imaginarmos que dois átomos formaram uma ligação química entre eles porque assim foram para um estado de menor energia livre, nossa primeira impressão é de que agora eles não podem mais se desligar, pois aí iriam para um estado de maior energia livre. Não é?

Equilíbrio

Mas os átomos podem se desligar, sim, e nossa dificuldade para compreender isso provém principalmente do fato de não estarmos fazendo, como deveríamos, a distinção clara entre um estado de equilíbrio e um estado transitório, em que o equilíbrio ainda não foi atingido.

Vamos examinar um pêndulo, um exemplo mecânico simples, para fixarmos idéias: a posição do pêndulo de menor energia potencial é quando ele está na vertical, não é? Mas se levantarmos o pêndulo um pouco e largarmos, ele se dirige para a posição de menor energia potencial, mas adquire energia cinética no caminho (convertendo sua própria energia potencial em energia cinética) e, quando atinge a posição vertical, está com alta energia cinética, que faz com que ele “passe do ponto”, agora convertendo energia cinética em energia potencial outra vez. O pêndulo fica

oscilando em torno de sua posição de equilíbrio até que toda a energia extra tenha sido transformada em calor por atrito.

A primeira conclusão que você tira daí é que um sistema *pode* sair de seu estado de menor energia potencial e ir para um estado de maior energia potencial, desde que seja fornecida a energia necessária.

A segunda conclusão, a mais importante, é que quando dizemos que os sistemas evoluem espontaneamente para o estado de menor energia potencial, ***estamos presumindo que estamos falando de estados de equilíbrio***. Enquanto o pêndulo oscilava, vimos várias vezes ele ir sozinho (e, portanto, espontaneamente) da posição vertical para uma posição inclinada, de maior energia potencial; ele vai, mas depois volta e, finalmente, ***quando atinge o equilíbrio, ele fica na posição vertical***.

Assim, se tomarmos um sistema químico qualquer (uma vasilha contendo uma mistura de N_2 e H_2 , por exemplo), e fornecermos calor a esse sistema, muitas coisas vão acontecer: algumas moléculas certamente vão converter energia cinética em energia potencial, através de algum choque umas com as outras, e vão certamente para um estado de maior energia potencial, da mesma forma que um pêndulo que sobe. Mas sabemos que ***o sistema (isto é, o conjunto todo) evoluirá espontaneamente para o estado de equilíbrio final de menor energia livre, G*** .

Invertendo o raciocínio, podemos ver que um sistema qualquer tem um grande (infinito) número de estados possíveis, cada um desses estados tendo seu próprio valor de energia livre, G : o estado de equilíbrio é aquele que corresponde ao menor valor de G . Se o sistema for abandonado em qualquer dos estados possíveis para ele, uma série de transformações espontâneas ocorrerá, levando invariavelmente o sistema para o estado de equilíbrio. No entanto, não devemos pensar que cada uma das transformações tem que ser no sentido de diminuir a energia potencial, pois isso não corresponde à realidade (veja o caso do pêndulo).

Um outro aspecto que nos causa dificuldade para a compreensão das reações provém do fato de que os sistemas químicos têm uma característica diferente dos exemplos que costumamos usar, tirados de nosso mundo macroscópico comum⁴¹. Quando pensamos em *equilíbrio*, vêm-nos à mente imagens de pêndulos *parados*, bolinhas *paradas* no fundo de uma bacia, objetos como caixas ou garrafas *paradas* na superfície de uma mesa, etc. Nossa idéia de equilíbrio está assim fortemente associada a situações *estáticas*, mas as moléculas não param nunca!

Para compreender os sistemas químicos precisamos, portanto, nos acostumar com a idéia do ***equilíbrio dinâmico***: um sistema em que estejam ocorrendo duas transformações opostas uma à outra *na mesma velocidade* está em equilíbrio da mesma forma que um sistema em que não esteja ocorrendo transformação alguma.⁴²

Fica mais fácil se examinarmos um exemplo. Podemos dissolver um sólido em água até obter uma solução saturada; depois acrescentamos mais sólido (que ficará no fundo, sem se dissolver), colocamos tudo dentro de uma garrafa bem fechada, e deixamos em um local a temperatura constante por vários dias ou meses. A qualquer momento, se retirarmos uma pequena amostra da solução, pesarmos esta amostra, evaporarmos a água

⁴¹ Você sabe que sentimos a sensação de termos realmente compreendido alguma coisa quando conseguimos compará-la com algum exemplo retirado de nosso cotidiano ou de nossa experiência anterior, que já “sabemos” como é.

⁴² Um pêndulo sem nenhum atrito ficaria oscilando eternamente; poderíamos dizer que este pêndulo, mesmo oscilando, está em equilíbrio?

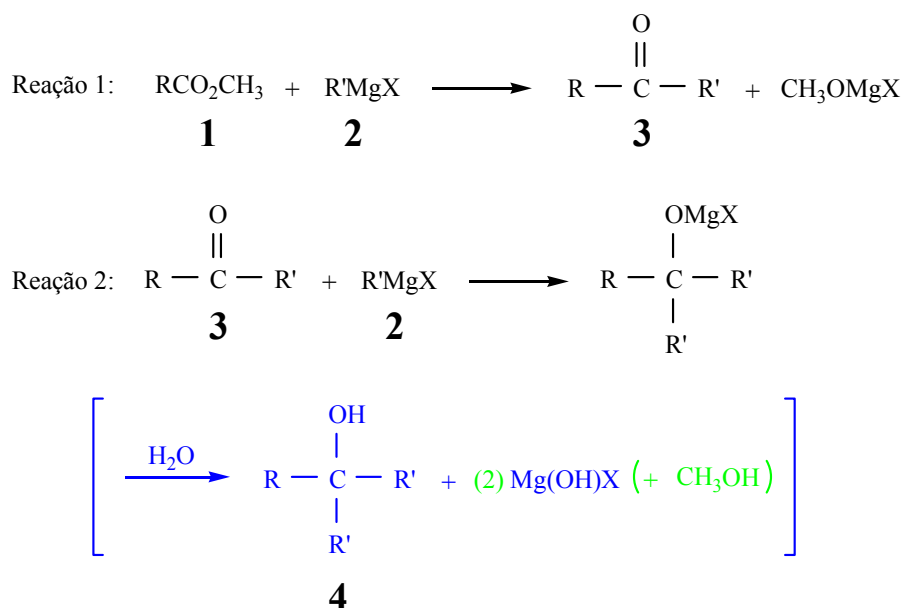
e pesarmos o sólido, veremos que a concentração permanecerá constante o tempo todo. Isto parece indicar que nada está ocorrendo no interior deste frasco, não é mesmo?

Mas você, que é bom observador, poderá perceber que os cristais no fundo do recipiente *mudam de forma* (geralmente eles se tornam maiores com o tempo; com alguns sais, ocorre às vezes a transformação de todo o sólido em um único cristal, que toma a forma do fundo do recipiente), o que nos mostra claramente que o sistema ***não está estático***. Durante todo o tempo, algumas “moléculas” do sólido estavam se dissolvendo, e algumas “moléculas” dissolvidas estavam se cristalizando; como as duas transformações ocorriam na mesma velocidade, a concentração da solução permanecia constante.

Sistemas químicos

Uma das maiores dificuldades para a nossa compreensão das reações químicas provém do fato de que as reações que normalmente realizamos envolve um número muito grande de átomos ou moléculas, que geralmente não reagem todos de uma vez, mas vão reagindo aos poucos. Normalmente escrevemos a equação química apenas para algumas moléculas, e temos dificuldade de visualizar o quadro real que existe *durante* a reação.

Digamos, por exemplo, que já saibamos que um éster pode reagir com um reagente de Grignard para formar uma cetona, e que uma cetona pode reagir com o mesmo reagente de Grignard para formar um álcool terciário. Escrevemos as equações da seguinte forma:



(Entre parênteses, em **verde claro**: apenas se forem efetuadas **ambas** as reações)
(e não somente a Reação 2)

Esquema 1.4.1. Reações de Grignard

Procure responder à seguinte questão: se misturarmos 1,0 mmol do éster **1** com 1,0 mmol do reagente de Grignard **2**, o que obteremos? (Obviamente, depois da hidrólise final).

Sem dúvida, alguns estudantes responderão dizendo que obteremos a cetona **3**, pois para fazermos a segunda reação precisaríamos ter mais 1,0 mmol do reagente de Grignard **2**. Essa resposta parece ter alguma lógica, não?

E no entanto está redondamente errada. O engano provém exatamente da dificuldade mencionada acima. Se o estudante começar a pensar em *como* ocorreu a primeira reação, entenderá com facilidade o erro. Ocorre que o número de moléculas que vão reagir é muito elevado, e nem todas reagem ao mesmo tempo; por isso, depois que algumas moléculas já reagiram, passamos a ter um pouco da cetona **3** *na mesma mistura reacional que ainda tem bastante reagente de Grignard 2 que ainda não reagiu*. É claro que a segunda reação pode então começar a ocorrer!

Quanto vai ocorrer da reação 1 e quanto da reação 2 é uma questão complicada cuja resposta depende das velocidades relativas das duas reações. Mas em geral, se todo o reagente de Grignard [1,0 mmol] reagiu, a resposta mais razoável para a pergunta formulada é:

- Obteremos uma mistura contendo a cetona **3** [x mmol], o álcool terciário **4** [$(1,0 - x)/2$ mmol] e o éster **1** [$(1,0 - x)/2$ mmol] que não reagiu ($0,0 \leq x \leq 1,0$).⁴³



Você compreendeu bem a origem do engano? Escrevemos a equação da reação 1 como se ela ocorresse com apenas uma molécula de éster e uma molécula do reagente de Grignard; por isso muitas pessoas se esquecem de que essa reação está ocorrendo aos poucos com um número muito elevado de moléculas – como consequência, não percebem que *durante* a reação temos uma mistura de reagentes e produtos.

Procure sempre tentar visualizar a reação como ela verdadeiramente é: 10^{20} a 10^{26} moléculas de cada reagente todas misturadas (ou sendo misturadas aos “poucos”: 10^{18} a 10^{25} de cada vez), reagindo aos poucos, passando a maior parte do tempo da reação em uma mistura contendo reagentes e produtos.⁴⁴

Equilíbrio químico (termodinâmica)

Dois átomos podem se unir através da formação de uma ligação química, e essa ligação química pode se romper liberando os átomos um do outro novamente.

⁴³ Procure calcular sozinho as quantidades escritas entre colchetes neste parágrafo. É possível que você conclua que cálculos estequiométricos podem ser, em certos casos, bem mais difíceis do que a gente imagina.

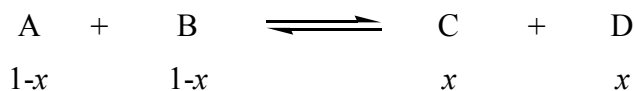
⁴⁴ O número de moléculas que existem em 1 mol de qualquer substância, $6,02 \times 10^{23}$, tem o nome de número de Avogadro em homenagem ao cientista italiano Amedeo Avogadro, 1776-1856. Avogadro foi o autor da *hipótese de Avogadro* (volumes iguais de qualquer gás, sob a mesma temperatura e mesma pressão, contêm o mesmo número de moléculas), mas o número mesmo só foi determinado pela primeira vez depois da morte de Avogadro; recebeu mais tarde o seu nome em reconhecimento pela valiosa contribuição dada pelo cientista para a compreensão desses aspectos.

Levado às últimas conseqüências, este raciocínio nos conduz à conclusão de que todas as transformações químicas são *reversíveis*, isto é, podem ocorrer em ambos os sentidos.

E, de fato, isto é o que mostra a experiência.

Esta conclusão é muito importante; combinada com as considerações a seguir, ela nos permitirá uma boa compreensão do equilíbrio químico.

Imagine que vamos misturar duas substâncias (A e B) que podem reagir e formar C + D:



Esquema 1.4.2. Reação genérica

Se soubermos que a energia livre da mistura C + D é *menor* do que a energia livre da mistura A + B, ficamos tentados a afirmar que (naturalmente, usando as quantidades corretas) a mistura de A + B vai se transformar totalmente em uma mistura de C + D.

Mas, novamente, estamos errados (isso já está ficando um pouco cansativo, não?).

O problema é que nos esquecemos de considerar os estados em que temos **misturas contendo A, B, C e D**. Você já viu que na maior parte do tempo que dura uma reação, a mistura conterá tanto reagentes como produtos; viu também que devemos considerar a energia livre de todos os estados possíveis para o sistema; o estado de menor energia livre é o que corresponderia ao estado de equilíbrio que o sistema deve, finalmente, atingir.

Agora vem a parte mais difícil: essa argumentação parece meio inútil porque, se a energia livre de C + D é menor do que a energia livre de A + B, qualquer mistura contendo um pouco de A + B não deveria ter uma energia livre *maior* do que a mistura que só contém C + D?

Não deveria, não. Com perdão pelo infeliz jogo de palavras, é aí que entra a entropia. Misturas contendo maior número de componentes têm entropia maior (afinal, são mais desorganizadas, não é?) do que misturas com menos componentes; assim, apesar de C + D ter energia livre menor do que A + B, quando “adicionamos” *um pouco* de A + B a C + D, o aumento de entropia pode conduzir à formação de uma mistura com energia livre *menor* do que a energia livre de C + D.

As figuras adiante foram calculadas com as fórmulas apresentadas na parte suplementar deste capítulo, e podem dar a você uma boa idéia de como a coisa funciona. Considere a reação do esquema 1.4.2. Você já sabe, de seus estudos básicos, que a constante de equilíbrio (determinada *experimentalmente*) é:

$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad \text{ou} \quad K_x = \frac{X_{\text{C}}X_{\text{D}}}{X_{\text{A}}X_{\text{B}}}.$$

Podemos usar tanto concentrações em mol/L (simbolizadas por colchetes) como concentrações na forma de fração molar, X .

Comparando as figuras 1.4.1 a 1.4.4, você pode perceber que, quando a diferença de energia (entre C + D e A + B) é grande ($| \text{diferença} | > 40 \text{ kJ/mol}$), o valor de K é muito grande, e temos transformação quase total de reagentes em produtos. Mas com diferenças de energia menores, é bem claro que a posição de equilíbrio do sistema situa-se em pontos que correspondem a misturas contendo tanto reagentes como produtos.

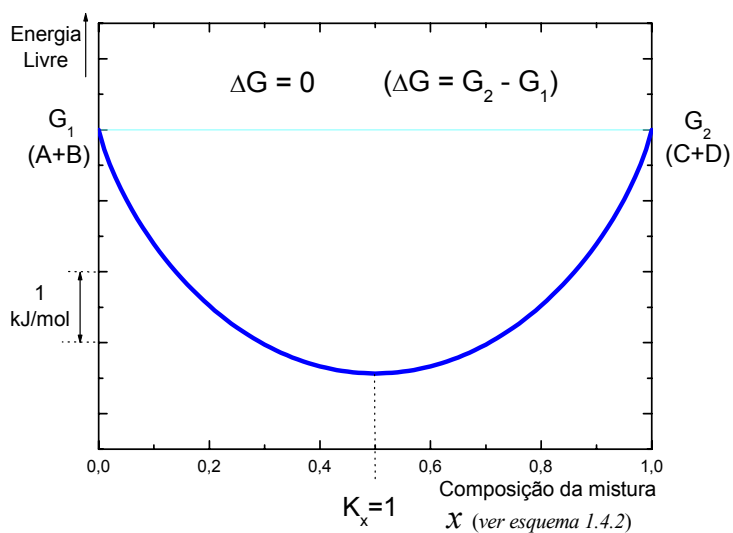


Figura 1.4.1. Curva de energia livre para $\Delta G = 0$

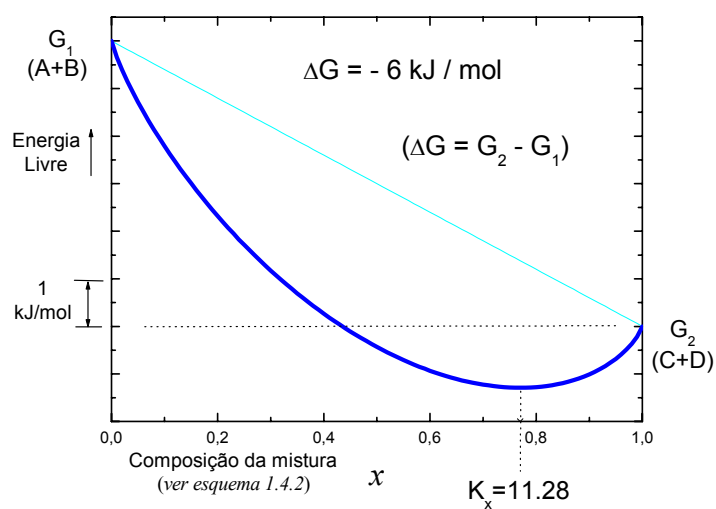


Figura 1.4.2. Curva de energia livre para $\Delta G = -6 \text{ kJ/mol}$

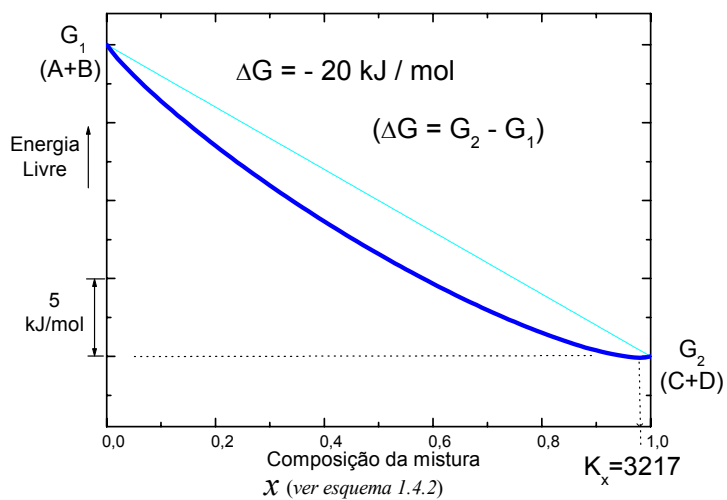


Figura 1.4.3. Curva de energia livre para $\Delta G = -20 \text{ kJ/mol}$

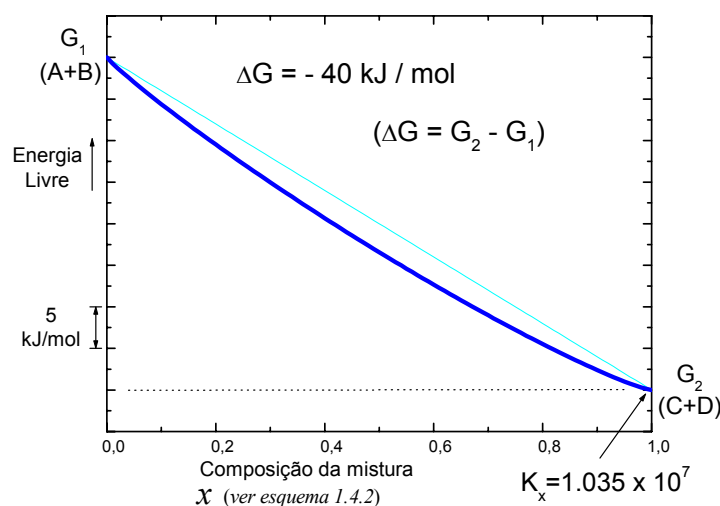
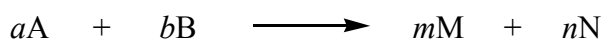


Figura 1.4.4. Curva de energia livre para $\Delta G = -40$ kJ/mol

Cinética química

Aqui vamos apenas recordar rapidamente o que você já aprendeu em cursos básicos sobre a velocidade das reações químicas. Existem reações muito rápidas (praticamente instantâneas) e reações muito lentas, que podem levar dias ou anos para se completarem (e, naturalmente, a maioria é de casos intermediários entre esses extremos).

Consideremos uma reação simples:



Definimos a *velocidade* da reação como a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos na unidade de tempo:

$$\text{velocidade} = \frac{\text{variação da concentração}}{\text{intervalo de tempo}} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Mais exata é uma definição em forma de equação diferencial, já que as concentrações variam durante qualquer intervalo de tempo:

$$\text{velocidade} = \frac{dc}{dt}$$

Dois problemas se apresentam logo de início:

1. Se os coeficientes da equação química (a , b , m , n) não forem todos unitários, a variação de concentração será diferente conforme o reagente ou produto considerado (além, claro, do fato de que a concentração dos produtos *aumenta* com o tempo ($\Delta c > 0$) e a concentração dos reagentes *diminui* com o tempo ($\Delta c < 0$)). É preciso, portanto, deixar bem claro **qual** reagente ou produto será considerado para efetuar os cálculos de velocidade.
2. Demonstra-se, **experimentalmente**, que as velocidades das reações são normalmente *proporcionais* a determinadas potências das concentrações dos reagentes; para a reação acima, num caso simples, podemos ter:

$$\text{velocidade} \propto [\text{A}]^a [\text{B}]^b.$$

Apesar de parecer simples quando escrito dessa maneira, os trabalhos que precisamos realizar para medir velocidades de reações em laboratório acabam se tornando bem complexos por causa da constante variação das concentrações.

Não vamos entrar em detalhes, mas apenas mostrar que, em geral, podemos utilizar a proporcionalidade referida acima para definir uma quantidade (a constante de proporcionalidade) que chamamos geralmente de **constante de velocidade** da reação, simbolizada por k :

$$\text{velocidade} = k[\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

O valor de k nos dá uma idéia da velocidade da reação: reações rápidas têm valores maiores de k , e as lentas têm valores menores.

Como veremos adiante, k varia muito pronunciadamente com as mudanças de temperatura; por isso os valores de k têm que estar, obrigatoriamente, associados aos valores de temperatura em que foram medidos.

Chamamos de **ordem** da reação a soma dos expoentes das concentrações que aparecem na equação de velocidade ($a + b$). Para $a = 1$ e $b = 2$, por exemplo, diríamos que a reação é de ordem 3, ou de terceira ordem. Também é costume dizer que esta reação é de primeira ordem em relação a A e de segunda ordem em relação a B.

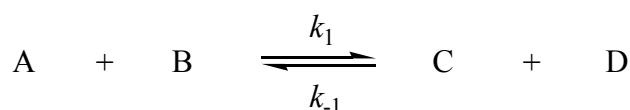
Finalmente, vamos esclarecer que os expoentes da equação de velocidade (a e b) **não** têm que ser iguais aos coeficientes da equação química, não. Veja os exemplos da tabela 1.4.1.

Tabela 1.4.1. Ordem de reação

	Reação	Velocidade	Ordem
$2 \text{N}_2\text{O}_5$	$\longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5]$	1
2NO_2	$\longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_b[\text{NO}_2]^2$	2
(S _N 2) RX	$+ \text{OH}^\ominus \longrightarrow \text{ROH} + \text{X}^\ominus$	$-\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_c[\text{RX}][\text{OH}^\ominus]$	2
CH_3CHO	$\xrightarrow[(\text{gás})]{450^\circ\text{C}} \text{CH}_4 + \text{CO}$	$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_d[\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$	3/2

Cinética e equilíbrio

Este é um assunto muito explorado em vários cursos básicos. Vamos fazer somente uma revisão muito breve. Considere a mesma reação de equilíbrio que examinamos do ponto de vista da termodinâmica:



Ao misturarmos os reagentes A e B, teremos uma velocidade inicial muito alta no sentido direto (formando C e D), pois as concentrações dos reagentes A e B são altas (observe as equações abaixo); a velocidade inicial da reação inversa, no entanto, será bem baixa, pois as concentrações dos produtos C e D são baixas.

$$v_1 = k_1[A][B] \qquad v_{-1} = k_{-1}[C][D]$$

Conforme a reação prossegue, a velocidade direta vai diminuindo (junto com as concentrações dos reagentes) e a velocidade da reação inversa vai aumentando (junto com a concentração dos produtos). Em algum momento, essas duas velocidades têm que se igualar. A partir daí, as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem constantes, pois a velocidade de formação de cada uma das substâncias é igual à velocidade de consumo da mesma substância. O sistema terá atingido o equilíbrio, portanto, quando $v_1 = v_{-1}$:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D]$$
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Vemos aí que a constante de equilíbrio é igual à razão entre as constantes de velocidade para a reação direta e inversa.

Quebra e formação de ligações químicas – efeito da temperatura

À primeira vista, a quebra e a formação de uma ligação química são processos que diferem radicalmente em um aspecto fundamental: excetuando as reações intramoleculares, para formar uma ligação química é necessário que duas partículas (átomos, íons ou moléculas) se encontrem, enquanto que a quebra de uma ligação poderia ocorrer sem que houvesse encontro algum.

A coisa não é tão simples assim: para que ocorra a quebra de uma ligação química é em geral necessário fornecer energia à molécula; essa energia pode provir de alguma forma de energia radiante (por exemplo, luz visível pode provocar a quebra da ligação de moléculas de Cl_2), e neste caso não é mesmo necessário que haja encontro de partículas. Mas, em grande parte dos casos, fornecemos a energia necessária por *aquecimento*; a energia para a quebra de uma molécula, neste caso, provém geralmente de seu choque com outra molécula.

Seja como for, na maioria das reações químicas o choque entre moléculas é essencial para que a reação se processe. Por isso, você deve ter uma idéia, pelo menos aproximada, de quantos choques ocorrem por segundo, normalmente, entre as moléculas de uma substância ou de uma mistura líquida ou gasosa.

Questão para meditar: por qual razão estamos excluindo os sólidos dessa argumentação?

Você certamente terá oportunidade, em seus futuros estudos, de ver como é possível calcular o número de choques por segundo que ocorre em uma amostra qualquer de gás, através da mecânica estatística.

Aqui vamos fazer apenas um cálculo baseado em dados experimentais, muito mais simples, que nos dará uma idéia aproximada do número de choques, que é bem maior do que a maioria das pessoas espera.

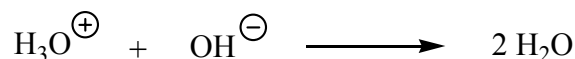
Você já deve ter feito uma titulação de base com ácido, e já viu que a reação de cada gota que pinga da bureta com a solução que está no erlenmeyer é praticamente instantânea, levando mais ou menos 1 segundo quando a solução do erlenmeyer está sendo bem agitada⁴⁵ (visível, mesmo, é só a última gota, quando o indicador muda de cor quase que instantaneamente).

Se você tivesse na bureta uma solução a 0,1 mol/L de HCl, a quantidade de HCl em uma gota (uma gota de bureta tem um volume aproximado de 0,05 mL) seria:

$$n = 0,05 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mol}}{10^3 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Podemos também dizer (considerando que HCl em água está praticamente totalmente ionizado) que esta é a quantidade de íons H_3O^+ que temos.

Para que ocorra a reação de neutralização é necessário, em princípio, que cada íon H_3O^+ encontre um íon OH^- :



Esquema 1.4.2. Reação de neutralização

(Na verdade é possível imaginar outros “mecanismos” para a reação, com os íons H_3O^+ reagindo com moléculas de água transferindo H^+ de uma molécula para outra, etc. etc.; mas em qualquer caso, é necessário que haja pelo menos um choque entre cada íon H_3O^+ e alguma outra molécula).

Como temos

$$5 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas / mol} = 3 \times 10^{18} \text{ "moléculas"}$$

(íons, na verdade) de H_3O^+ , e cada um desses íons teve que sofrer pelo menos um choque, vemos que o número de choques entre as partículas foi de pelo menos 3×10^{18} ; se a reação ocorreu em 1 segundo, tivemos um número igual ou superior a esse de choques entre partículas *por segundo*.

É ou não é um número surpreendentemente alto?

O que é mais importante aqui é que você compreenda que *existe* um número considerável de reações químicas que são praticamente instantâneas, por isso sabemos que o número de choques entre as partículas é suficientemente alto para permitir essa alta velocidade.

Como é então que existem reações que, em circunstâncias semelhantes, são muito mais lentas? Como não é razoável pensar que o número de choques é menor (em *circunstâncias semelhantes*, veja bem!), concluímos que *nem todos os choques resultam em reação química*.

Arrhenius⁴⁶, estudando o efeito da temperatura na velocidade das reações,

⁴⁵ Ao contrário do que muitos estudantes possam pensar, a agitação não aumenta muito o número de choques por segundo entre as moléculas; a função da agitação é *homogeneizar* a solução (sem agitação o ácido poderia levar muito tempo para se espalhar por toda a solução básica).

⁴⁶ Svante August Arrhenius, 1859-1927, notável cientista sueco (ganhou o prêmio Nobel em 1903). Você sabia que foi Arrhenius quem primeiro sugeriu que algumas substâncias poderiam se dissociar em íons quando dissolvidas em água? Na verdade ele fez essa sugestão em sua tese de doutorado, apresentada em 1884, e *quase foi reprovado*; suas idéias eram revolucionárias demais para o seu tempo, e ele passou com nota mínima em sua tese, porque os membros da banca não acreditaram em sua teoria. A teoria iônica de Arrhenius só começou a ser amplamente aceita no final da década de 1890, e depois ele foi laureado com o prêmio Nobel. Além dessa teoria iônica, ele fez uma primeira definição de ácidos e bases, estudou as



chegou a uma equação importantíssima, conhecida hoje como equação de Arrhenius. O caminho percorrido para chegar à equação foi, porém, demasiado longo para que possamos reproduzi-lo aqui. Vamos transcrever um pequeno trecho de uma de suas publicações, para que você possa ter uma idéia da extensão do trabalho: “...A influência da temperatura na velocidade específica da reação é muito grande pois, a temperaturas ordinárias, a velocidade aumenta de 10 a 15 por cento para cada grau que se aumenta na temperatura. Não se pode presumir, portanto, que o aumento da velocidade da reação seja devido ao aumento da freqüência de colisões das moléculas reagentes. De acordo com a teoria cinética dos gases, a velocidade das moléculas do gás muda de apenas 1/6 por cento de seu valor para cada grau de aumento de temperatura, e a freqüência das colisões aumenta na mesma proporção”.

Essa argumentação é levada bem longe; ele considera a possibilidade de explicar o aumento da velocidade com base na mudança de propriedades físicas (viscosidade, por exemplo) e vai concluindo aos poucos que nada pode ser, chegando finalmente a uma forma embrionária de sua equação. Na forma como a conhecemos hoje, a equação de Arrhenius só foi elaborada após extenso trabalho. Vamos simplificar isto.

O ponto crucial é o seguinte: para explicar o grande efeito da temperatura na velocidade das reações, temos que admitir que duas moléculas, para reagirem uma com a outra, precisam se chocar *com uma certa força* (ou, melhor dizendo, *com uma certa energia*) para que a reação possa ocorrer. Esta suposição explica não só o efeito da temperatura na velocidade das reações, mas explica também por quê existem reações que são lentas, apesar de ser elevado o número de choques por segundo.

Várias analogias são utilizadas para auxiliar o estudante a compreender essa situação. Nenhuma é realmente muito boa, mas vamos apresentar a analogia da caixa retangular, que é pitoresca e ajuda a fixar idéias.

É fácil perceber que a caixa [que tem secção] retangular da figura 1.4.5 tem energia potencial gravitacional menor quando ela se encontra “deitada” do que quando está “em pé”; no entanto, se colocarmos a caixa “em pé” ela permanecerá assim (não vai sozinha para a posição de menor energia, “deitada”); por quê?

velocidades das reações, definindo a *energia de ativação* e chegando à sua famosa equação; e (veja só que surpreendente) fez pela primeira vez a sugestão de que o gás carbônico na atmosfera provoca o efeito estufa.

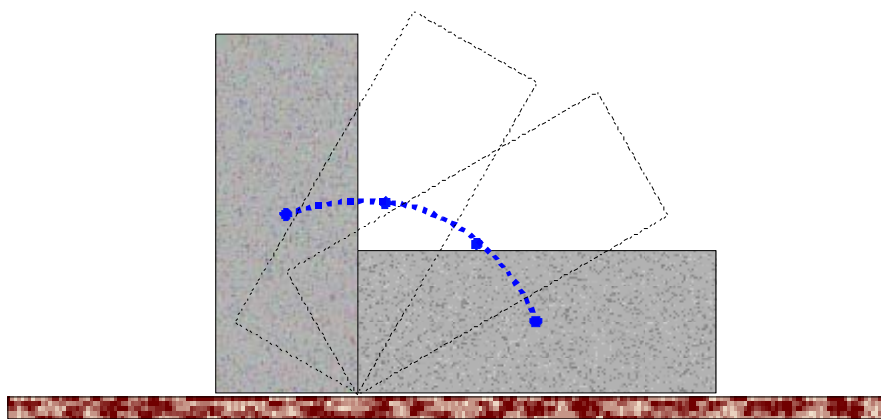


Figura 1.4.5. Barreira de energia

Fica claro na figura que existe uma barreira de energia para a transformação (você se lembra da rotação do etano?), ou seja: para passar da posição “em pé” para “deitada” (ou vice versa) a caixa tem que passar por estados de energia potencial maior do que aquele em que ela está. Podemos fazer com que a caixa mude de estado simplesmente empurrando; ou então podemos agitar a mesa onde ela está, transmitindo assim energia cinética para a caixa, que pode converter parte dessa energia cinética em energia potencial suficiente para passar a barreira (note, porém, que se agitarmos a mesa “de leve”, a energia cinética transmitida pode ser menor do que a barreira, e a caixa não muda de estado).

Problema 1.4.1. Se quisermos conservar uma bolinha de gude em uma prateleira de superfície lisa, sabemos que devemos colocá-la no interior de um pires ou de uma latinha, não é? Por quê? O que isso tem a ver com o assunto em discussão?

Problema 1.4.2. O que há de semelhante entre a caixa da figura 1.4.5 e um interruptor elétrico comum?

Problema 1.4.3. Por quê a água contida em um copo em cima da mesa não vai sozinha para o chão, onde ela teria uma energia potencial gravitacional menor?

Após muita elaboração, a equação de Arrhenius adquiriu o seguinte aspecto:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k : constante de velocidade da reação.

A : fator de frequência (também chamado de fator pré-exponencial ou fator estérico). Este termo depende da *frequência* dos choques intermoleculares (número de choques por segundo) com a *orientação* apropriada para que ocorra a reação. Este fator varia um pouco com a temperatura, mas não muito. Para intervalos pequenos de temperatura, ele é freqüentemente tomado como constante.⁴⁷

⁴⁷ Uma forma definida como “Equação de Arrhenius Modificada” pela IUPAC tem o seguinte aspecto:

$$k = B T^n \exp(-E_a / RT).$$

Aqui B é uma constante independente da temperatura. Quando fizemos o cálculo do tempo de meia vida para a rotação do etano (Capítulo 1.2), a fórmula usada era a equação de Arrhenius ou era a forma modificada?

E_a : muitas vezes simbolizada como $\Delta G^\ddagger$, é chamada de **energia de ativação** da reação, geralmente em kJ/mol. Seu significado é discutido em mais detalhes logo adiante.

R : constante dos gases ($8,315 \times 10^{-3}$ kJ/(mol $\times$ K)).⁴⁸

T : temperatura (K).

A equação de Arrhenius pode ser compreendida melhor se considerarmos o seguinte. A qualquer temperatura T , em uma amostra de gás ou líquido, temos moléculas com diferentes energias cinéticas (umas com baixa energia cinética, outras com energia cinética maior, outras com energia maior ainda, etc.); quando duas moléculas se chocam, podem converter toda ou parte da energia cinética de ambas em energia potencial; a energia dos choques (soma das energias cinéticas, considerando a orientação das moléculas durante o choque) é variável da mesma maneira. A expressão

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

traduz a *fração dos choques que têm energia total igual ou superior a E_a* .

Assim a equação de Arrhenius pode ser vista da seguinte forma:

$$k = \frac{\text{número de choques por segundo com orientação apropriada}}{\text{com orientação apropriada}} \times \frac{\text{fração dos choques com energia igual ou superior a } E_a}{\text{igual ou superior a } E_a}$$

A energia de ativação, E_a , é a barreira de energia da reação. Corresponde à quantidade de energia cinética que precisa ser transformada em energia potencial para que a reação ocorra. Examine detalhadamente o gráfico da figura 1.4.6, procurando compreender tudo.

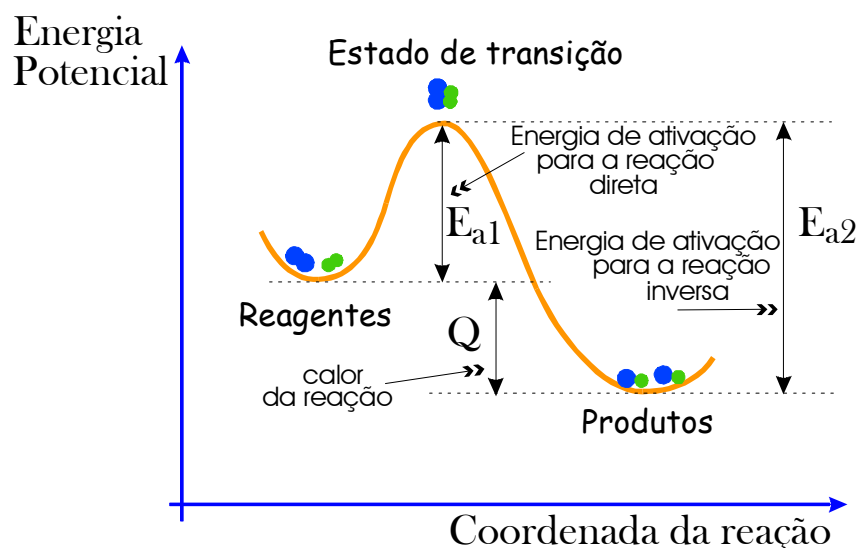


Figura 1.4.6. Energia potencial no desenrolar de uma reação

⁴⁸ Um problema muito frequentemente encontrado pelos estudantes para utilizar a equação de Arrhenius em cálculos é acertar as unidades de E_a e de R : não se pode usar kJ para um e J para outro, do contrário o resultado será obviamente absurdo. Procure lembrar-se que o expoente de e tem que ser *adimensional*, portanto todas as unidades devem se cancelar no expoente. Não se esqueça também de converter temperaturas para K.

Uma conclusão extremamente importante que podemos tirar examinando a equação de Arrhenius é a seguinte: a velocidade de *todas* as reações químicas aumenta quando aumentamos a temperatura; no entanto, *o aumento é muito maior para as reações que têm energia de ativação maior*.

Para chegar a essa conclusão, basta fazer as seguintes considerações: consideramos uma reação qualquer em duas temperaturas diferentes, T_1 e T_2 ($T_2 > T_1$); segundo a equação de Arrhenius, as constantes de velocidade (k_1 e k_2) nessas temperaturas serão:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{e} \quad k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Dividindo k_2 por k_1 teremos o fator de aumento de velocidade:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Tomando o logaritmo natural de ambos os membros (apenas para facilitar a comparação; isto não é realmente necessário):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Imagine agora esta equação aplicada a duas reações diferentes, mas ambas consideradas nas mesmas temperaturas T_1 e T_2 : para as duas reações, R , T_1 e T_2 terão o mesmo valor; portanto, aquela reação com maior E_a tem a relação k_2/k_1 maior.

Esta conclusão é muito importante para nós porque, em química orgânica, é comum termos reações em que os mesmos reagentes podem produzir um material que desejamos (produto *principal*) e um ou mais produtos indesejados (produtos *secundários*), em menor quantidade. Ora, se os produtos são *secundários* é porque a reação que os produz tem energia de ativação *maior* do que a reação que dá origem ao produto *principal*, não é? Então se abaixarmos a temperatura da reação, a velocidade daquela reação que dá produto secundário diminui mais do que a velocidade daquela que dá o produto principal. Eis aí porque, em geral, *a diminuição da temperatura da reação resulta em maior seletividade*.

Catalisadores

Catalisador é uma substância capaz de aumentar (alterar?) a velocidade de uma reação química, mas permanece sem se modificar, podendo ser recuperada no final da reação.

Poucas palavras causam tantos problemas e divergências de definição e de interpretação como esta. Os problemas podem lhe parecer irrelevantes agora, mas você terá certamente oportunidades futuras, em sua vida acadêmica, de perceber o grande desentendimento que esses problemas causam.

Vamos examinar primeiro as partes onde as divergências são menores ou inexistentes: *catalisador é uma substância capaz de aumentar a velocidade de uma reação*

química. Praticamente todos concordam que o catalisador tem que ser uma substância química⁴⁹; já com a palavra “aumentar”, nem todos concordam: alguns entendem que catalisadores podem ser “positivos” (aumentando a velocidade das reações) ou “negativos” (diminuindo a velocidade das reações); outros opõem-se ferozmente a essa definição, dizendo que *catalisadores* apenas podem *aumentar* a velocidade das reações; substâncias que fazem *diminuir* a velocidade das reações atuam de forma completamente diferente dos catalisadores, e por isso devem ser denominadas *inibidores*, e não catalisadores negativos. Neste texto não usaremos a expressão “catalisador negativo”.

A afirmativa de que o catalisador deve permanecer inalterado, podendo ser recuperado no final da reação, é a parte mais polêmica. Para compreender isto melhor, porém, devemos começar por entender *como* os catalisadores funcionam.

Você já sabe que a velocidade de uma reação é determinada pela energia de ativação correspondente. A presença do catalisador cria um caminho (mecanismo) alternativo para a ocorrência da reação (o catalisador reage, por exemplo, com um dos substratos, formando um reagente diferente, que não existia no meio reacional anterior; este reagente diferente pode agora reagir com o outro reagente, etc.), ***sendo que este caminho alternativo tem uma energia de ativação menor do que o anterior***. É por isso que a reação fica mais rápida.

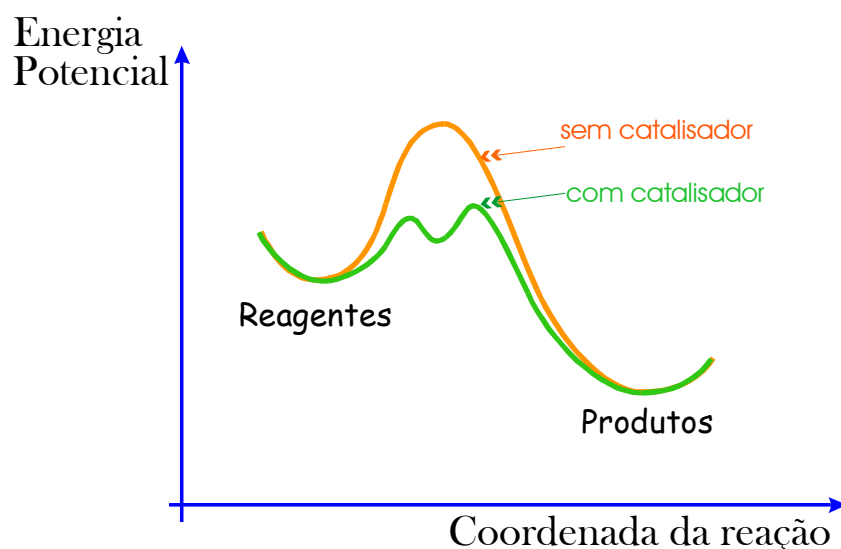


Figura 1.4.7. Catalisador e caminho alternativo

Note que os materiais de partida (reagentes) e os produtos são os mesmos, sendo a reação catalisada ou não. Para poder alterar a velocidade, o catalisador tem que *participar* da reação de alguma forma, mas se ele *entra* em alguma fase da reação, ele *sai* em outra fase, e pode ser recuperado no final da reação.

O modo como o catalisador atua, porém, é muito variado, porque existem muitos tipos. Vamos examinar alguns.

1. Enzimas, ou catalisadores biológicos. São proteínas que aceleram a velocidade de reações necessárias para a manutenção do processo que chamamos de “vida”, reações que ocorrem no interior de organismos vivos.

⁴⁹ No entanto, em livros antigos de química, é comum a afirmativa de que “a luz catalisa a reação de H_2 com Cl_2 ”, por exemplo. Essa afirmativa é hoje considerada um erro, pois luz é uma forma de energia, e não uma substância; não pode, portanto, ser considerada como um catalisador.

2. Catalisadores metálicos. Platina, paládio, ródio, níquel, são alguns exemplos. Geralmente sua ação catalítica provém da propriedade que eles têm de “adsorver” (observe bem esta palavra, é diferente de *absorver*) os reagentes em sua superfície; essa adsorção (uma espécie de ligação química que se forma e se quebra com facilidade) não só torna os reagentes mais reativos, como também os aproxima, facilitando a reação.
3. Catalisadores ácidos e básicos. Podem ser ácidos ou bases pela definição de Arrhenius, Brønsted ou Lewis (veja mais adiante). Podem agir em solução (ácido sulfúrico para formar olefinas, por exemplo) ou podem ser óxidos metálicos como Al_2O_3 , agindo como catalisador heterogêneo em contato com uma solução, ou em um tubo aquecido a 300 °C, por onde se passam os vapores dos reagentes.
4. Catalisadores de transferência de fase. Aqui são usados dois solventes imiscíveis um com o outro; em uma fase está um dos reagentes e em outra fase está outro. O catalisador é solúvel em ambas as fases e “carrega” um dos reagentes de uma fase para outra. Veremos maiores detalhes no futuro.

E há muitos outros tipos, incluindo sais, óxidos, etc., com modo de ação muito variado.

Considerando isto tudo, você pode ver que não é possível imaginar uma substância que tenha ação contrária à de um catalisador; se uma substância criasse um caminho alternativo de maior energia de ativação, ela não teria efeito algum, pois as moléculas poderiam continuar a reagir pelo caminho normal, sem “catalisador”. A reação não pode ser tornada mais lenta por este processo.

No entanto, é importante que você compreenda que *existem inibidores* de reações. A questão é que eles agem de maneira diferente. Só podemos ter inibidores para alguns tipos de reação: a reação tem que depender, para sua ocorrência, de algum intermediário que só exista em concentrações muito pequenas. Se colocarmos aí uma substância capaz de reagir rapidamente com este intermediário, a reação não pode mais prosseguir. Por isso esses inibidores são também chamados, muitas vezes, de supressores.

Agora vamos para a parte mais complicada de todas. A idéia de catalisador está sempre associada a uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, mas que não altera o produto final dessa reação. Os produtos formados são os mesmos, seja na presença ou na ausência de catalisador. Isto costuma nos levar a duas conclusões que podem não ser muito corretas:

1. Presumimos que o catalisador permanece inalterado durante a reação; ele participa entrando em alguma reação, mas depois sai outra vez e sua composição não se altera.
2. Como conseqüência do presumido no item 1, concluímos que é necessária apenas uma pequena quantidade do catalisador para acelerar a reação: já que ele não é consumido, mas está sempre se regenerando, há sempre catalisador para acelerar a reação até o fim, mesmo que ele esteja em quantidade muito pequena.

Antes de mais nada, vamos deixar bem claro que *as conclusões apresentadas nos itens 1 e 2 correspondem à realidade* em muitos casos, talvez na maioria dos casos. Mas nem sempre.

Não vamos nos estender, vamos dar apenas um exemplo para que você compreenda o problema. Catalisadores metálicos como a platina e o paládio podem acelerar reações de hidrogenação⁵⁰ (adição de H₂ a duplas ligações, como C=C), e funcionam adsorvendo tanto o hidrogênio como as olefinas em sua superfície. Se o composto orgânico que queremos hidrogenar contém, porém, enxofre, nitrogênio, etc., em sua molécula, esses elementos podem se adsorver muito fortemente na superfície do catalisador, tornando-o inativo (eles ficam adsorvidos e não saem, não liberam a superfície para reações com outras moléculas). Dizemos que essas substâncias são *venenos*, ou que *envenenam* os catalisadores.

Geralmente não queremos usar grandes quantidades de platina, que é um metal muito caro, mas podemos usar níquel, bem mais barato: colocamos então grandes quantidades de níquel, e a reação pode assim ser efetuada, porque o *envenenamento* não tem como desativar todo aquele metal.

Você vê por aí que, para ser considerada um catalisador, a substância não tem que poder ser utilizada, obrigatoriamente, em pequenas quantidades. Na maioria dos casos é assim, só um pouquinho resolve, mas às vezes é preciso usar mais.

O mesmo ocorre com todos os aspectos da catálise. Em alguns casos, o catalisador sofre apreciável decomposição durante a reação, mas nem por isso deixa de ser catalisador. Em outros casos, o catalisador tem uma atividade muito baixa (acelera a reação só um pouco), e para obter um efeito satisfatório temos que usar quantidades maiores.

Como ocorre com todas as classificações, temos também aqui casos que ficam na fronteira entre catalisador e reagente, sob um ou outro aspecto; e, como você já deve estar se habituando a pensar, há sempre um caso um pouco mais para lá e outro um pouco mais para cá, formando um contínuo que torna qualquer pretensa fronteira muito difusa.

Ruptura homolítica e heterolítica – reações radicalares e iônicas

Uma ligação química é formada por um par de elétrons; podemos ver com facilidade que, quando uma ligação se rompe, essa ruptura pode ocorrer de duas formas diferentes:

1. Ambos os elétrons ficam com um dos átomos, e o outro sai sem elétrons⁵¹: temos aí uma ruptura *heterolítica*, com formação de íons; chamamos essas de reações iônicas.

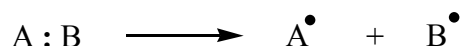


Naturalmente você compreende que, antes da ruptura, a “molécula” AB podia já conter uma carga elétrica (ela seria um íon); isto resultaria em cargas diferentes das representadas acima, mas mantendo o princípio.

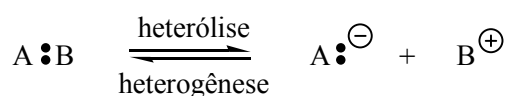
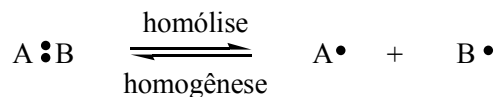
⁵⁰ E também reações de hidrogenólise, e muitas outras.

⁵¹ Evidentemente, *sem os elétrons da ligação*; o átomo tem normalmente vários outros elétrons, que saem com ele, sim.

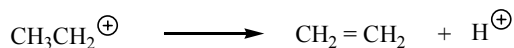
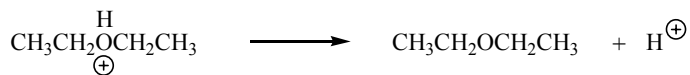
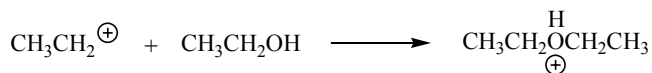
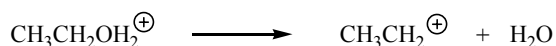
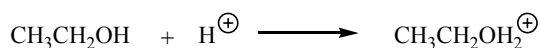
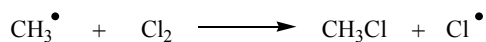
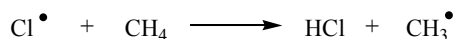
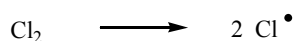
2. Cada elétron fica com um átomo: aí é uma cisão *homolítica*, com formação de radicais; essas são chamadas de reações radicalares.



Os termos *homólise* e *heterólise*, que se referem à ruptura das ligações químicas, são os que se usam com mais freqüência. Os termos *homogênese* e *heterogênese*, que se referem às correspondentes formações das ligações, são menos usados, mas você deve também conhecê-los.



Examine os exemplos do esquema 1.4.3 e classifique de acordo com os termos explicados acima.



Esquema 1.4.3. Vários tipos de reação

Problema 1.4.4. Esboce um procedimento experimental que poderia servir para preparar éter etílico ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$, ponto de ebulição 35 °C) a partir de etanol (CH_3CH_2OH , ponto de ebulição 78 °C). Você acha que a formação de etileno ($CH_2=CH_2$) poderia ser uma reação concorrente neste processo?

Efeito indutivo e mesomérico

Você deve compreender que várias das entidades químicas representadas no esquema 1.4.3 são muito “instáveis”; o que significa isso?

Mais adiante examinaremos esta questão com mais detalhes; por ora, vamos dizer simplificadaamente que entidades “instáveis” são aquelas que:

- c) Têm alto conteúdo de energia potencial;
- d) Têm curta duração;
- e) Reagem com facilidade e com rapidez.

Você, naturalmente, percebe a ligação que existe entre os itens acima (se reage com facilidade e rapidez, é claro que tem curta duração; se tem alto conteúdo de energia potencial, é claro que deve reagir com facilidade para formar algo com menor conteúdo de energia potencial; etc.).

Medite agora sobre a questão: seria razoável dizer que é difícil formar uma entidade instável (mesmo que por pouco tempo) a partir de uma entidade estável?

Parece que sim, não é mesmo? Se a entidade tem alto conteúdo de energia potencial, então é necessário fornecer muita energia para chegar a esse estado; segundo a equação de Arrhenius, se a energia de ativação é alta, a velocidade é baixa, isto é, é difícil fazer a transformação.⁵²

Um exemplo de entidade instável é o carbocátion CH_3CH_2^+ ; agora vem uma pergunta muito importante: por qual razão o carbocátion é instável?

Sabemos que, se este carbocátion perder H^+ , será formada uma molécula estável, neutra, com o carbono tendo completa a sua esfera de elétrons de valência ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$); da mesma forma, se adicionarmos OH^- (você já viu que a reação se dá em duas etapas, mas o resultado líquido é o mesmo que se adicionássemos OH^-) será formada outra molécula estável, também neutra, também com o carbono tendo quatro ligações ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

É natural, então, concluir que o que confere instabilidade ao carbocátion é sua carga elétrica e o fato de que o carbono não tem quatro ligações.

Assim sendo, devemos esperar que todos os carbocátions sejam instáveis; de fato, os dados experimentais mostram que isso é verdade, mas há uma ressalva: *alguns carbocátions são muito mais instáveis do que outros*.

Foi para explicar essas diferenças de estabilidade e de reatividade que existe entre as várias moléculas orgânicas que muitos químicos, ao longo de muitos anos, foram desenvolvendo os conceitos de estabilização por efeito indutivo e por efeito mesomérico (ou de ressonância), chamados coletivamente de efeitos eletrônicos.

A idéia central em tudo isto é mais ou menos assim: se a carga elétrica é um fator de instabilidade, então quando a molécula tiver uma estrutura que permita o *espalhamento* da carga, a entidade formada deverá ser mais estável (ou menos instável). Da mesma forma podemos dizer que: se a deficiência de elétrons do carbono é um fator de instabilidade, as moléculas que puderem suprir parcialmente essa deficiência produzirão entidades mais estáveis.

⁵² Você acha que é ou não correto dizer que em uma reação química, se partimos de uma substância de baixa energia potencial e vamos para uma substância de alta energia potencial, então a energia de ativação tem que ser necessariamente alta? Parece óbvio, não é? No entanto, não se deixe enganar por um aspecto muito importante: quando falamos da energia dos reagentes, estamos falando da energia *de todos os reagentes juntos*; se um dos reagentes tiver alto conteúdo de energia, o *conjunto* de todos os reagentes também tem alto conteúdo de energia, mesmo que algum deles tenha baixa energia. É por isso que várias substâncias orgânicas que consideramos muito estáveis porque podem ser conservadas em frascos por vários anos sem se decomporem, tornam-se muito reativas quando colocadas em presença de ácido sulfúrico concentrado, que podemos considerar como um reagente com alto conteúdo de energia (mas, note bem, o próprio ácido sulfúrico também pode ser conservado em frascos por vários anos! Mais adiante voltaremos a discutir esses aspectos, e veremos se isso faz algum sentido, afinal).

Para lembrar com maior facilidade: concentração de carga instabiliza; espalhamento de carga estabiliza.

Isto seria válido não só para as cargas elétricas, mas para qualquer fator de instabilidade: o espalhamento neutraliza parte do fator, levando a uma estabilização. Por exemplo, radicais como $\text{CH}_3^\bullet$ são neutros mas são muito instáveis, por terem um elétron desemparelhado; quando a estrutura molecular permite o espalhamento deste fator, o radical é mais estável.

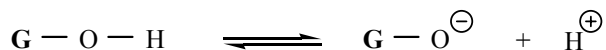
Efeito indutivo

Chama-se efeito indutivo o efeito produzido por um átomo ou grupo de átomos, pertencente a uma molécula, que resulta de sua capacidade para atrair (efeito indutivo captor) ou repelir (efeito indutivo doador) elétrons⁵³. Trata-se, enfim, de forças de natureza eletrostática; mas para ser classificado como *efeito indutivo*, a transmissão de carga deve ocorrer através das ligações químicas (dos orbitais moleculares); se a atração ou repulsão se dá através do espaço, o efeito é chamado *efeito de campo*.

Mas que “efeito” é este? Qual o resultado da existência ou não de efeitos indutivos?

Os efeitos indutivos são observáveis experimentalmente de várias maneiras diferentes: eles podem influir nas velocidades das reações, nas estabilidades das substâncias, etc. Fica bem mais fácil examinar a questão através de exemplos.

Existe um grande número de ácidos (compostos capazes de fornecer H^+) em que o hidrogênio ácido está ligado a um átomo de oxigênio; como o oxigênio é bem mais eletronegativo do que o hidrogênio, a ligação $\text{O} - \text{H}$ é muito polar e pode se romper com relativa facilidade⁵⁴:



Esquema 1.4.4. Equilíbrio correspondente à ionização de um ácido G-OH

Um ácido *mais forte* apresenta este equilíbrio mais deslocado *para a direita*, o que se reflete no valor do pK_a (pK_a menor significa que o composto é *mais ácido*, ou que o equilíbrio acima está deslocado mais para a *direita*).

Dependendo do átomo ou grupo de átomos que estiver ligado ao oxigênio, o pK_a do ácido pode variar muito devido ao efeito indutivo.

Compare os valores de pK_a da tabela a seguir.

Tabela 1.4.2. pK_a de vários ácidos G-OH

⁵³ “Atrair” ou “repelir” devem ser entendidos como termos relativos, em comparação com outras partes da molécula; dizemos que tem efeito indutivo captor aquele grupo que atrai ou captura elétrons do restante da molécula, e tem efeito indutivo doador aquele grupo que repele elétrons de sua vizinhança na molécula ou que doa elétrons ao restante da molécula. Na verdade, não é capturado nem doado nem mesmo um elétron inteiro; estamos falando de cargas *parciais*, ou, melhor ainda, de densidades eletrônicas.

⁵⁴ Aproveite esta oportunidade para meditar sobre um aspecto importante: se a ligação $\text{O} - \text{H}$ se rompesse assim com tanta facilidade como mostrado aqui, poderíamos interpretar isto como uma contradição à hipótese de que a formação desta ligação covalente seria energeticamente favorável (em outras palavras, a ligação do hidrogênio com o restante da molécula do ácido deveria ser uma ligação iônica). Na realidade, a equação química mostrada acima **é um tipo de abreviação** que utilizamos para simplificar os textos e os raciocínios: o H^+ não sai da molécula com tanta facilidade coisa nenhuma; ele só sai com certa facilidade **quando há alguma molécula que o receba**, formando uma outra ligação que forneça a compensação energética necessária. Em solução aquosa, o que se forma realmente é H_3O^+ ; a ligação do H^+ com a molécula de água, combinada com a *solvatação* dos íons formados, compensa a energia necessária para retirar o H^+ da molécula do ácido original.

	pK_a
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	16,6
$\text{H} - \text{OH}$	15,7 ⁵⁵
$\text{HO} - \text{OH}$	11,6
$\text{I} - \text{OH}$	10,6
$\text{Br} - \text{OH}$	8,7
$\text{Cl} - \text{OH}$	4,5

Você pode ver que átomos ou grupos mais eletronegativos conduzem a maior acidez, porque eles atraem mais os elétrons e assim liberam com maior facilidade o H^+ . Podemos também interpretar que o efeito indutivo captor do substituinte *espalha* a carga elétrica de $\text{G} - \text{O}^-$, tornando este ânion mais estável e, portanto, deslocando o equilíbrio do esquema 1.4.4 para a direita; quanto maior o efeito indutivo (captor), maior espalhamento, maior estabilização.

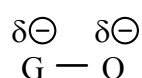


Figura 1.4.8. Espalhamento de carga por efeito indutivo captor

Veja agora a série da tabela 1.4.3, onde o grupo variável que produz o efeito indutivo está um pouco mais distante do centro de reação da molécula; como o efeito tem que ser transmitido através de um número maior de ligações, ele se torna bem menos pronunciado. Este é um aspecto muito importante que você deve sempre lembrar quando for julgar resultados desses efeitos: *o efeito indutivo perde muito a sua eficiência com o aumento da distância* (ou, melhor dizendo, com o aumento do número de ligações entre o grupo que exerce o efeito indutivo e o local da molécula onde está ocorrendo a reação, ou onde está a carga).

Tabela 1.4.3. pK_a de vários ácidos $\text{G}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

	pK_a
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,874
$\text{H} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,756
$\text{I} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	3,175
$\text{Br} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,902
$\text{Cl} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,867
$\text{F} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,586

Teremos oportunidade de examinar vários exemplos de efeito indutivo ao longo deste curso. No momento acrescentaremos apenas três aspectos gerais que você deve considerar sobre estes efeitos.

1. Em química orgânica, na maior parte das vezes é bem mais conveniente pensar em efeito indutivo *relativo* (isto é, comparando o efeito indutivo de um grupo com o de outro grupo, tomado como referência). Como o hidrogênio é o mais comum dos substituintes ligados aos carbonos dos compostos orgânicos, ele é um ótimo ponto de referência; mais ainda, o hidrogênio é só

⁵⁵ Como você sabe, $pK_a = -\log K_a$; o valor de K_a da água pura é calculado da seguinte maneira:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1,0 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-7}}{55,56} = \frac{1,0 \times 10^{-14} (= K_w)}{55,56} = 1,8 \times 10^{-16}$$

muito pouco menos eletronegativo do que o carbono: podemos pensar na ligação C – H como uma ligação apolar, o que resulta em efeito indutivo nulo para o átomo de hidrogênio nas comparações.

2. O efeito indutivo tanto pode ser *doador* como *captor*. O resultado de um é, evidentemente, oposto ao resultado de outro: se um tende a *espalhar* uma carga, o outro tende a *concentrar* a mesma carga; quando um *estabiliza* uma certa situação, o outro *desestabiliza* a mesma situação.
3. Finalmente, observe que o resultado do efeito indutivo de um mesmo grupo é *contrário* quando consideramos cargas opostas: efeito indutivo captor *estabiliza* cargas negativas, mas *desestabiliza* cargas positivas. Conclua você mesmo o resultado de efeito indutivo *doador* em cargas negativas e positivas.

Problema 1.4.5. Comparando os valores de pK_a das tabelas 1.4.2 e 1.4.3, você diria que, em relação ao hidrogênio (isto é, considerando o efeito indutivo do hidrogênio como nulo), o grupo – CH₃ apresenta efeito indutivo captor ou doador?

Problema 1.4.6. Recorrendo à figura 1.2.50 (página 40), você diria que a maioria dos grupos que aparecem normalmente em moléculas orgânicas tem efeito indutivo captor ou doador?

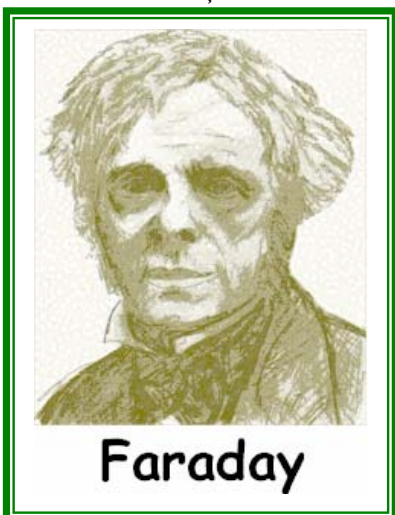
Problema 1.4.7. Ainda recorrendo à figura 1.2.50, que efeito indutivo você acha que teriam, em moléculas orgânicas, os grupos – Si(CH₃)₃ e – BH₂?

Mesomerismo ou ressonância – efeito mesomérico

O efeito mesomérico está relacionado a um processo que chamamos de *deslocalização* de elétrons.

O mesomerismo sempre envolve, de alguma forma, orbitais π . Podemos, de certa forma, pensar em mesomerismo como um certo “espalhamento” dos orbitais moleculares (π), que passam a envolver mais de dois átomos.

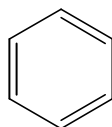
Novamente, fica mais fácil examinar exemplos do que ficar tentando formular definições.



Vejamos o caso do benzeno, C_6H_6 .⁵⁶

O benzeno foi isolado pela primeira vez em 1825, por Michael Faraday⁵⁷ (é o mesmo da eletricidade e magnetismo, sim!) e constituiu, por várias décadas, um dos maiores enigmas para os químicos. Colocando a discussão em termos modernos, o problema é mais ou menos assim: o carbono é tetravalente, então em um hidrocarboneto *saturado* (um *alcano*) o número de hidrogênios obedece à fórmula C_nH_{2n+2} ; para seis carbonos deveríamos ter 14 hidrogênios; como no benzeno só há 6 hidrogênios, temos aí 4 *insaturações* (ligações duplas $C = C$ ou anéis).

Kekulé⁵⁸, em 1865, propôs a seguinte estrutura para o benzeno:

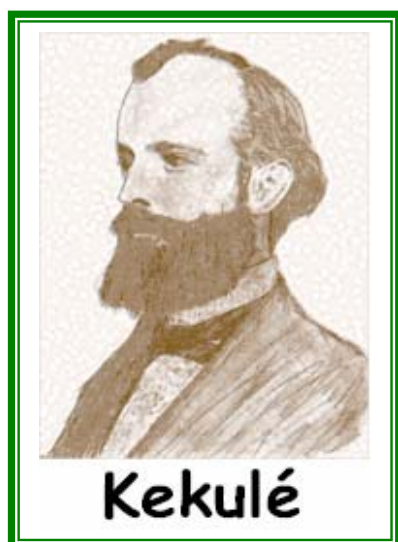


Mas os químicos logo perceberam que há dois problemas com essa estrutura:

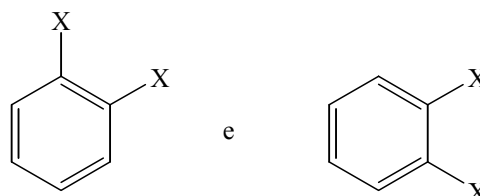
⁵⁶ Benzeno é um composto muito perigoso. Sua forma hexagonal permite que ele se aloje entre pares de bases do DNA e cause mutações genéticas. No laboratório, deve-se substituir o benzeno por tolueno sempre que possível (a mera adição de um grupo CH_3 altera a forma da molécula o suficiente para que o tolueno não possa entrar entre as bases do DNA). Os riscos por exposição a curto prazo incluem problemas com o sistema nervoso, com o sistema imunológico e anemia. A longo prazo, há perigo de formas de câncer que incluem leucemia.

⁵⁷ Michael Faraday, 1791-1867, famoso químico e físico inglês de origem humilde, teve que abandonar os estudos aos 13 anos de idade para trabalhar. Felizmente, ele conseguiu emprego como encadernador e, sendo muito diligente e executando todo o serviço que lhe era atribuído, ninguém se incomodava com o fato de ele ler todos os livros científicos que lhe caíam nas mãos. Aos 21 anos ele assistiu a algumas aulas de Humphry Davy, fez cuidadosas anotações e mais tarde copiou e enviou essas anotações para Davy; como resultado, pouco depois conseguiu uma posição de assistente de Davy e iniciou uma das mais brilhantes carreiras científicas.

⁵⁸ Friedrich August Kekulé von Stradonitz, 1829-1896, químico alemão que introduziu o conceito de ligação química, postulou a tetravalência do carbono e propôs o uso de fórmulas estruturais para explicar a formação de moléculas. Ele propôs a estrutura do benzeno e sugeriu, em forma embrionária, o que hoje chamamos de ressonância. Você sabia que Kekulé estudou, inicialmente, arquitetura?



1. O benzeno não mostra o tipo de reatividade que seria de se esperar para um composto com ligações duplas;
2. A estrutura apresentada por Kekulé leva-nos a prever que deveriam existir *dois* isômeros 1,2-di-substituídos do benzeno:



No entanto, quando foram desenvolvidos métodos para determinar a estrutura dos derivados do benzeno, sempre se encontrou apenas **um** isômero 1,2-di-substituído.

Apesar das críticas, essa estrutura resolvia muitos problemas e acabou sendo utilizada pela maioria. Vários químicos propuseram estruturas alternativas, resumidas na figura 1.4.9.

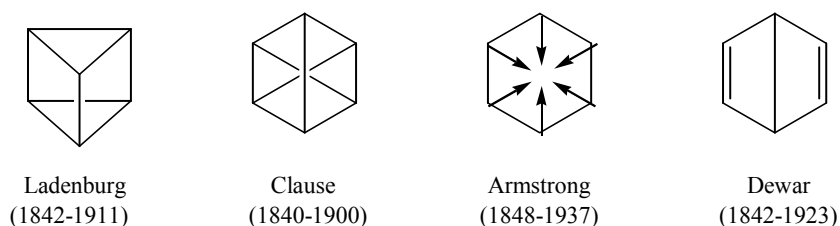
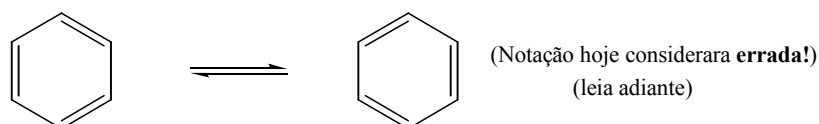


Figura 1.4.9. Algumas estruturas propostas para o benzeno

O professor Gopalpur Nagendrappa, da Universidade de Bangalore, afirma em seu artigo na revista *Resonance* (maio de 2001) que é possível escrever 217 estruturas básicas para a fórmula C_6H_6 ; se incluirmos os diastereômeros e enantiômeros, o número total sobe para 328. Aí está um projeto interessante para seu próximo domingo chuvoso: escrever todas essas estruturas (calma, você tem tempo; não é preciso começar já a torcer para chover no próximo domingo!).

Problema 1.4.8. É possível fazer alguma estrutura para C_6H_6 envolvendo ligações triplas?

Em 1872 Kekulé fez uma sugestão simplesmente genial: ele imaginou que as duplas ligações do benzeno poderiam “oscilar”, mudando de posição:



Isto, naturalmente, elimina o problema do número de isômeros 1,2-di-substituídos, e é o embrião da ideia do que hoje chamamos de ressonância.

Note bem, no entanto, que *aquilo que Kekulé propôs era um equilíbrio*; foi Linus Pauling (outra vez!?) que, em 1931, introduziu o conceito de **ressonância**, baseado em operações com as funções de onda dos orbitais.

Sem aventuras matemáticas, podemos ver a ressonância do benzeno da seguinte forma: imagine o anel benzênico como um hexágono regular (plano); as ligações σ C - C e C - H podem todas seguir rigorosamente o ângulo de 120° normalmente requerido para carbonos com hibridização sp^2 (todos os seis carbonos do benzeno são sp^2). Agora imagine os seis orbitais p dos carbonos sem terem feito ligações π , cada um com seu elétron. O resultado seria como na figura 1.4.10.

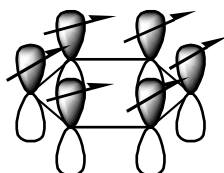


Figura 1.4.10. Hipotético anel benzênico sem ligações π

Adotando a suposição simplista⁵⁹ de que esses orbitais p vão se combinar dois a dois como no benzeno de Kekulé (ou como no eteno) para formar orbitais π , você vê alguma razão para que um qualquer desses elétrons prefira fazer ligação com aquele que está à sua direita ou à sua esquerda? Não parece, não é? Se as fases dos orbitais p forem como mostrado na figura, a simetria é absoluta, de modo que tanto faz. De um lado obteríamos a estrutura A e de outro lado obteríamos a estrutura B. Poderíamos também imaginar uma estrutura C, com a densidade eletrônica dos elétrons π distribuída uniformemente entre os seis carbonos do benzeno, que seria o resultado da existência simultânea das estruturas A e B.

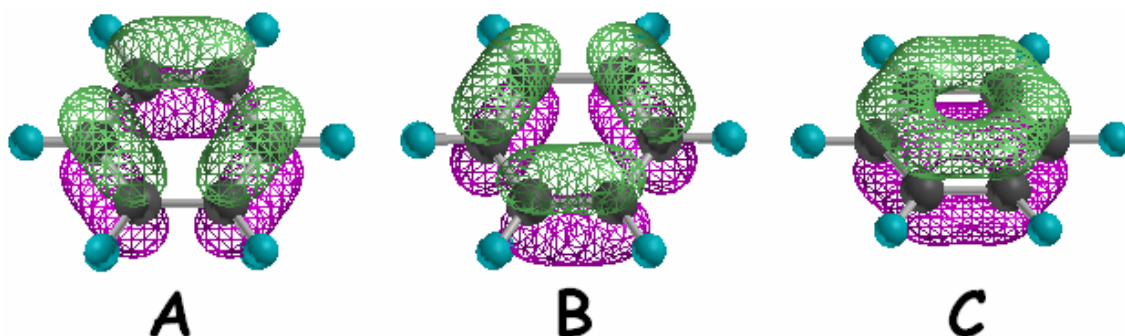


Figura 1.4.11. Orbitais das estruturas de ressonância do benzeno, numa visão simplista

Observe agora como é fácil passar de A para B: *apenas os elétrons têm que se movimentar*, e é isso o que caracteriza a ressonância:

Dizemos que temos duas (ou mais) estruturas de ressonância quando a única diferença entre elas está na *posição dos elétrons*.

⁵⁹ Segundo a teoria dos orbitais moleculares, devemos combinar todos os seis orbitais p dos carbonos, para obter o mesmo número (6) de orbitais moleculares, sendo 3 ligantes e 3 antiligantes. A combinação linear desses 6 orbitais atômicos considera as possíveis fases para os orbitais e resulta em três orbitais ligantes que, no entanto, não se parecem nada com os orbitais representados na figura 1.4.11 A e B; um dos orbitais moleculares é, na verdade, idêntico ao representado em C (na mesma figura), mas veja bem: trata-se de apenas **um** orbital molecular, que pode conter apenas 2 elétrons (e não 6, como se supõe para C). Voltaremos a este assunto mais adiante.

A notação apropriada para estruturas de ressonância é com setas de duas pontas, como na figura 1.4.12. *Indicar ressonância com setas de equilíbrio é considerado um erro grosseiro.*

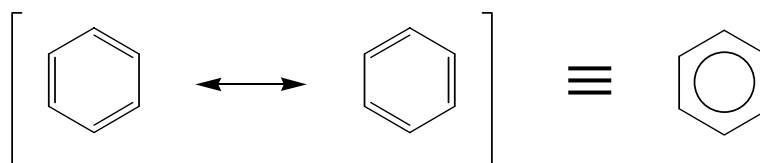


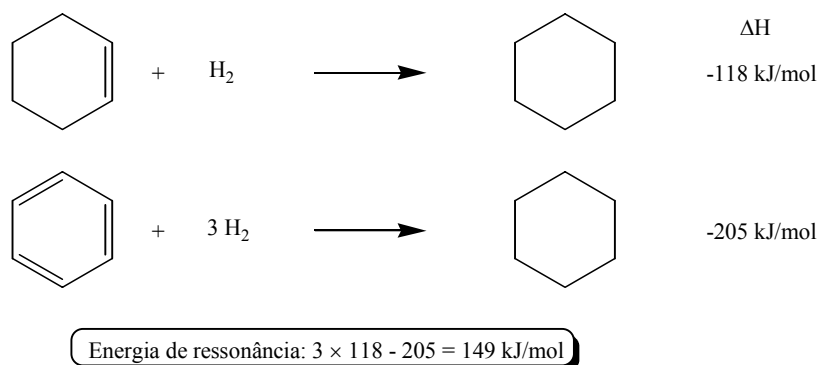
Figura 1.4.12. Notação correta para ressonância

Agora vamos ver se conseguimos compreender o ponto mais importante de toda essa história. Escrevemos as duas estruturas para o benzeno porque essa é uma maneira útil (e muito utilizada) de simbolizar a ressonância, para nos ajudar a compreender vários aspectos. No entanto, precisamos compreender que o benzeno *não* é ora uma, ora outra das duas estruturas: ele é um *meio termo* entre as duas, ou ele é *ambas* as estruturas simultaneamente, ou ele é um *híbrido*⁶⁰ das duas estruturas. Daí o significado do círculo dentro do hexágono, uma simbologia também muito usada.

As duas estruturas diferentes que compõem o híbrido de ressonância são chamadas de *formas canônicas*, ou *estruturas de ressonância*.

Naturalmente, temos que concluir que nenhuma das ligações C - C do benzeno é dupla, e nenhuma é simples; todas ficam em um meio termo entre dupla e simples, e são todas iguais. Volte a examinar a figura 1.2.49 (página 38). Leia o parágrafo que antecede a figura e veja os valores de comprimento de ligação na tabela 1.2.1 (página 36). O que você conclui agora?

O ponto mais importante de tudo isso é que a ressonância contribui para *estabilizar* a molécula, ou para diminuir sua energia potencial. O benzeno é mais estável do que se deveria esperar imaginando 3 ligações π como as do etileno. Considere, por exemplo, os calores de hidrogenação: quando hidrogenamos ciclo-hexeno, o calor liberado é de 118 kJ/mol; como o benzeno tem três duplas ligações, esperaríamos que, ao ser hidrogenado, o benzeno liberaria $3 \times 118 = 354$ kJ/mol. No entanto, esta reação libera apenas 205 kJ/mol. A diferença, $354 - 205 = 149$ kJ/mol (≈ 36 kcal/mol) é o que chamamos de *energia de ressonância* do benzeno.



Esquema 1.4.5. Calores de hidrogenação e energia de ressonância

Mas, não vamos esquecer, o benzeno é apenas um exemplo que tomamos para explicar *ressonância*, que é nosso verdadeiro tema no momento.

⁶⁰ Compare, por exemplo, com um animal “híbrido” de duas raças: ele é sempre o mesmo animal (exibindo características de ambas as raças), mas não é um dia de uma raça e outro dia de outra raça.

A ressonância pode ocorrer em várias estruturas diferentes, como demonstrado nos exemplos da figura 1.4.13.

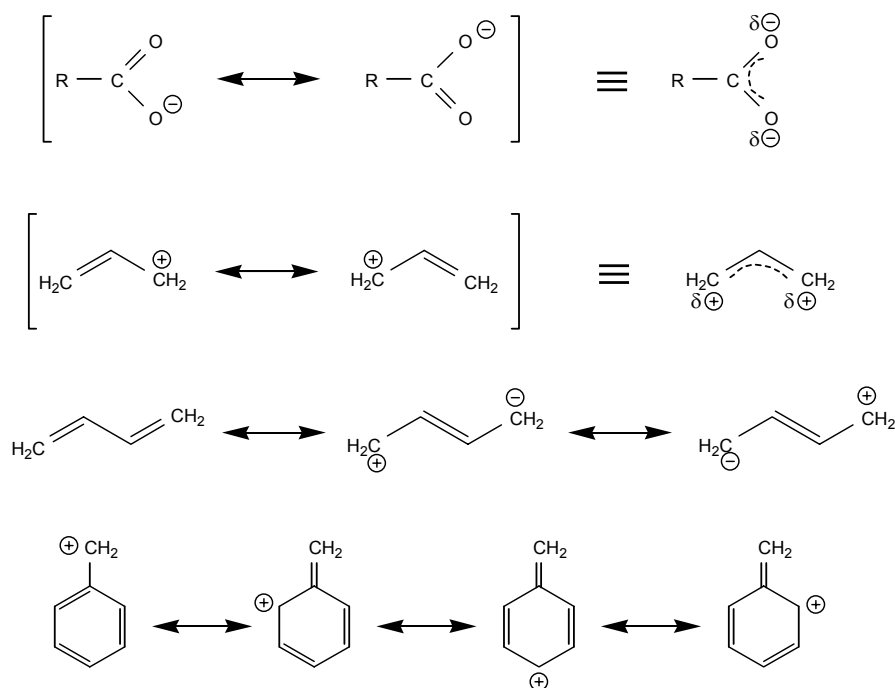


Figura 1.4.13. Vários exemplos de ressonância

Problema 1.4.9. Você consegue desenhar (esquematicamente, claro) os orbitais envolvidos nas ressonâncias da figura 1.4.13?

Problema 1.4.10. Por qual razão os carbocátions alilo ($^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) e benzilo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$) estão entre os carbocátions mais estáveis que existem?

Problema 1.4.11. Faça as estruturas de ressonância que puder para o *trans*-1,3-pentadieno ($\text{trans-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e para o 1,4-pentadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). Você acha que poderia dizer que o 1,3-pentadieno é mais “estável” do que o 1,4-pentadieno?

Vamos encerrar esta seção apresentando alguns dos princípios que governam a estabilização por ressonância.

1. Todas as formas canônicas devem ser estruturas “normais”, que poderiam realmente existir (não se admite, por exemplo, uma forma canônica em que um dos carbonos tenha 5 ou 6 ligações).
2. Os núcleos dos átomos permanecem sempre na mesma posição; *apenas os elétrons podem se movimentar*.
3. Todos os átomos envolvidos na ressonância devem estar sobre um mesmo plano (ou pelo menos bem próximos a esse plano), para permitir superposição dos orbitais p.
4. Quanto mais formas canônicas *razoáveis* se puder desenhar, mais estável é o híbrido.

5. A estabilização por ressonância é maior quando as formas canônicas têm aproximadamente a mesma energia.
6. As formas canônicas mais estáveis contribuem mais para o híbrido do que as formas menos estáveis.
7. Formas canônicas que envolvam separação de cargas dão contribuição bem menor para o híbrido.
8. Cargas negativas são mais estáveis quando localizadas em átomos eletronegativos. Conclua o raciocínio para cargas positivas.
9. Todas as formas canônicas devem ter o mesmo número de elétrons desemparelhados.

Hiperconjugação

A hiperconjugação é um tipo de ressonância (também envolve *deslocalização* de elétrons, mas agora resulta da interação entre um *orbital* σ com um *orbital* p vazio ou parcialmente preenchido) particularmente importante para explicar a estabilidade *relativa* (de uns em relação aos outros) de carbocátions e de radicais orgânicos.



Nesta seção falaremos muito sobre a estabilidade de carbocátions, e você talvez possa se perguntar *como* é que sabemos qual carbocátion é mais ou menos estável. Essas estabilidades relativas são determinadas por comparação de velocidades e de calores (entalpias) de reações variadas. Muitos métodos bem complicados foram desenvolvidos (mais adiante veremos uma parte disso), mas o mais interessante é que muitos químicos postularam e se convenceram da existência dos carbocátions sem nunca terem tido nenhuma evidência direta de sua existência (eles são muito reativos e têm vida muito curta). Foi George Olah⁶¹, no início da década de 1960, quem conseguiu pela primeira vez preparar carbocátions em forma estável através do uso de superácidos e solventes ultra-resfriados, mudando de forma definitiva este aspecto da química orgânica.

Você já teve oportunidade de ver, em sua diligente resolução de problemas apresentados neste texto, que os carbocátions alilo e benzilo são muito estáveis (em relação a outros carbocátions, naturalmente!) devido à ressonância, ou efeito mesomérico, que *espalha* a carga através da deslocalização dos elétrons π .

Quando falamos de carbocátions derivados de sistemas alcânicos saturados, não temos elétrons π que possam se deslocalizar. No entanto, há considerável

⁶¹ George Andrew Olah, nascido em 1927 em Budapeste, Hungria, ganhou o prêmio Nobel de química em 1994. Ele estudou e trabalhou na Hungria até 1956, quando emigrou para o Canadá e se tornou um pesquisador científico da Dow Chemical Company (1957-1964). Depois foi para os EUA, tornando-se professor de Universidades, etc. Produziu mais de 700 publicações, 70 patentes e vários livros.

diferença de estabilidade entre os carbocátions da figura 1.4.14. Qual será a razão para isso?

Estabilidade

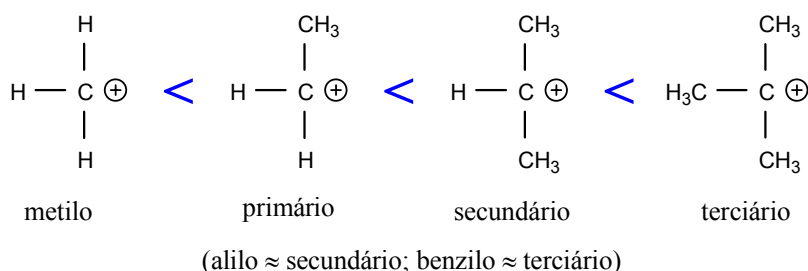


Figura 1.4.14. Estabilidade de carbocátions em cadeias alcânicas

Tempos atrás pensou-se que essa estabilidade poderia ser explicada pelo efeito indutivo doador dos grupos alquilo. No entanto, este efeito indutivo seria muito pequeno para explicar a grande diferença de estabilidade: veja, por exemplo, que o carbocátion terciário tem a mesma estabilidade do carbocátion benzilo, que conta com várias formas canônicas para sua estabilização por ressonância.

A explicação mais satisfatória para essa estabilização parece ser mesmo a hiperconjugação: os elétrons de uma ligação σ C - H ou C - C, quando em posição apropriada, podem ajudar a preencher parcialmente o orbital vazio do carbocátion, espalhando a carga positiva. A representação formal tem o aspecto apresentado na figura 1.4.15.

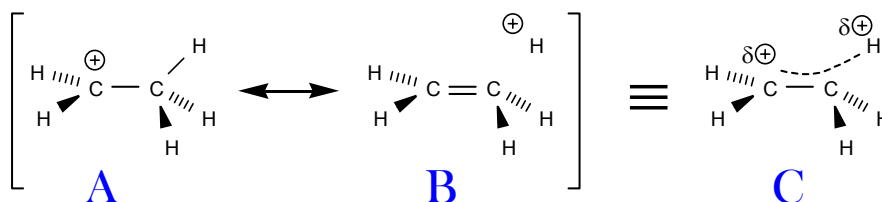


Figura 1.4.15. Representação formal da hiperconjugação

Observe que, da mesma forma como na ressonância com orbitais π , devemos entender que as formas canônicas A e B realmente não existem individualmente; elas são apenas contribuintes para a formação do híbrido de ressonância, que seria algo como representado em C.

Note também que a ligação σ que pode participar da hiperconjugação **não** é uma das ligações do próprio carbono onde está a carga positiva: é uma das ligações do carbono **vizinho a ele** a um hidrogênio ou a outro carbono.

Problema 1.4.12. É possível a hiperconjugação no carbocátion metilo (CH_3^+)?

Problema 1.4.13. A ordem de estabilidade dos carbocátions alcânicos corresponde à ordem de maiores possibilidades de hiperconjugação?

A figura 1.4.16 mostra um dos orbitais moleculares do cátion etílico e um do cátion isopropilo. Lembre-se: segundo a teoria dos orbitais moleculares, todos os orbitais atômicos devem ser combinados (em conjunto e considerando as várias possibilidades de arranjos de fases) para produzir os orbitais moleculares. É comum resultarem vários orbitais que envolvem mais de dois átomos, mas todos eles são orbitais

mesmo, e cada orbital só pode ter dois elétrons. Esta figura foi incluída aqui com o intuito de, talvez, auxiliá-lo a formular a sua própria imagem mental de como seria o híbrido de ressonância da hiperconjugação.

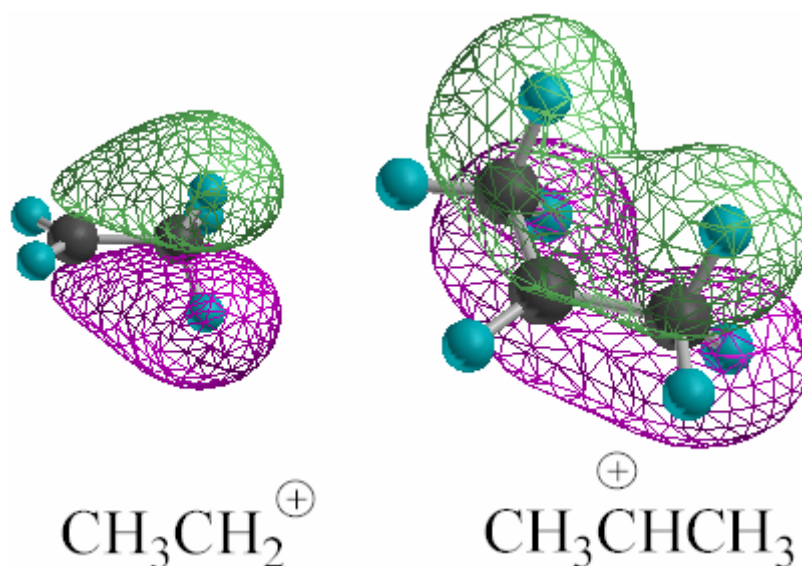


Figura 1.4.16. Exemplos de orbitais moleculares do carbocátion etilo e do carbocátion isopropilo

Um carbocátion tem um elétron a menos no carbono. Nos modelos de orbitais moleculares envolvendo apenas dois átomos, como temos usado ao longo deste texto, o carbocátion deve ficar com um de seus orbitais vazio; pela teoria da máxima separação dos orbitais preenchidos (VSEPR)⁶², devemos esperar que o carbono assuma a hibridização sp^2 , deixando o orbital p vazio, como na figura 1.4.17 (A). A figura 1.4.17 (B) mostra o carbocátion etilo, com alguns dos orbitais σ C - H, para que você imagine por si mesmo como é o aspecto do híbrido da hiperconjugação.

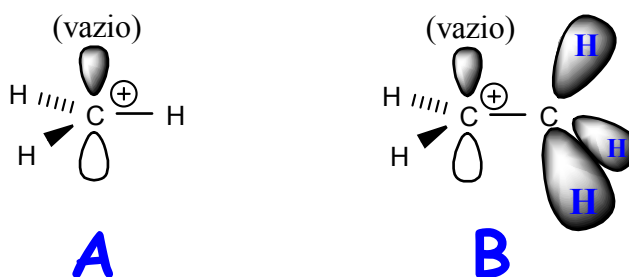


Figura 1.4.17. Carbocátions metilo e etilo

Finalmente, vamos lembrar que tudo o que dissemos aqui para carbocátions aplica-se, com as devidas adaptações, para *radicais*. Nos radicais orgânicos, um carbono tem um elétron desemparelhado, sozinho num orbital; as principais diferenças entre carbocátions e radicais são a carga elétrica (o radical é neutro) e o orbital vazio (no radical não há orbital vazio).

A comparação da estabilidade dos radicais e dos carbocátions mostrada na figura 1.4.18 sugere que o efeito da hiperconjugação é muito semelhante nos dois casos,

⁶² Valence Shell Electron Pair Repulsion theory. Seria conveniente dar uma olhadinha lá atrás (capítulo 2) para lembrar que história é essa, ou não?

mas a ressonância do alilo e do benzilo é mais eficiente para os radicais do que para os carbocátions.

Estabilidade dos carbocátions:

metilo < primário < secundário ≈ alilo < terciário ≈ benzilo

Estabilidade dos radicais:

vinilo < metilo < primário < secundário < terciário < alilo ≈ benzilo

Figura 1.4.18. Estabilidade relativa de carbocátions e de radicais

A representação formal de hiperconjugação com um radical está representada a seguir.

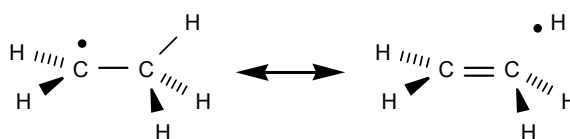


Figura 1.4.19. Representação de hiperconjugação em um radical

Para você comparar, na figura 1.4.20 estão representadas as várias formas canônicas que estabilizam o carbocátion e o radical benzilo.

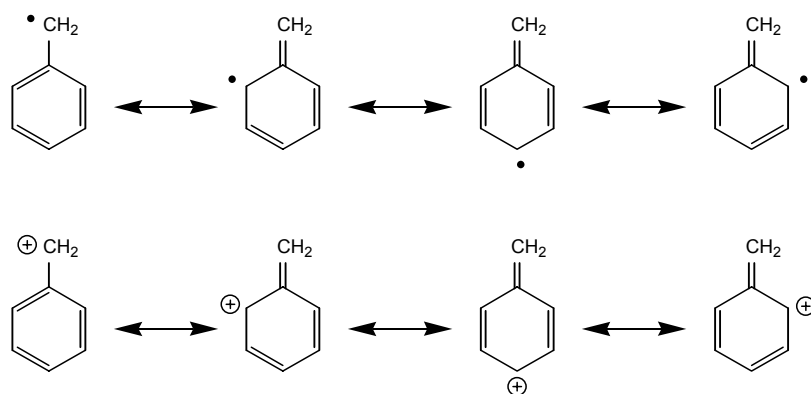


Figura 1.4.20. Formas canônicas comparando radicais e carbocátions

Efeito indutivo *versus* efeito mesomérico

É muito comum encontrarmos situações em que temos que avaliar o resultado de efeitos indutivos e efeitos mesoméricos; as situações mais difíceis ocorrem quando os dois efeitos são *contrários* um ao outro (o efeito indutivo estabiliza e o efeito mesomérico desestabiliza, ou vice-versa); como esses efeitos não são facilmente quantificáveis, somos forçados a julgar de forma aproximada. Infelizmente é inevitável que, em muitas circunstâncias, fiquemos desarmados, sem possibilidade de conclusões seguras; é imprescindível, muitas vezes, contar com os resultados *experimentais* para chegar a conclusões satisfatórias.

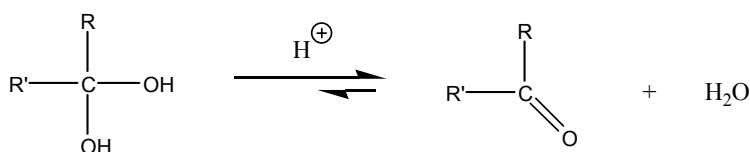
Uns poucos princípios gerais, porém, podem nos ajudar a reduzir essas situações de becos-sem-saída. Você já compreendeu que o efeito mesomérico tem um poder de estabilização muito variável (por exemplo, o efeito mesomérico é muito forte se for possível uma boa superposição dos orbitais p (π), se as formas canônicas têm energia

semelhante, etc. – reveja isso se necessário). Da mesma forma, o efeito indutivo é mais forte quando há maior diferença de eletronegatividade, e quando o grupo que exerce o efeito está próximo ao centro de instabilidade que estamos investigando.

Uma regra apenas aproximada (*e que, portanto, precisa ser usada com moderação e com inteligência!*) é a seguinte:

Quando as condições são favoráveis para o efeito mesomérico, então o efeito mesomérico é geralmente maior do que o efeito indutivo.

Você terá oportunidade de ver muitas situações diferentes ao longo deste curso. No momento vamos examinar apenas um exemplo. Você sabe, de seus cursos básicos de química orgânica, que *gem*-dióis são muito instáveis, transformando-se espontaneamente e rapidamente nos correspondentes compostos carbonílicos (aldeídos ou cetonas). Por quê será isso? (Para simplificar, vamos examinar apenas o caso em que essa transformação foi catalisada por uma pequena concentração de ácido).



Esquema 1.4.6. Gem-dióis e compostos carbonílicos

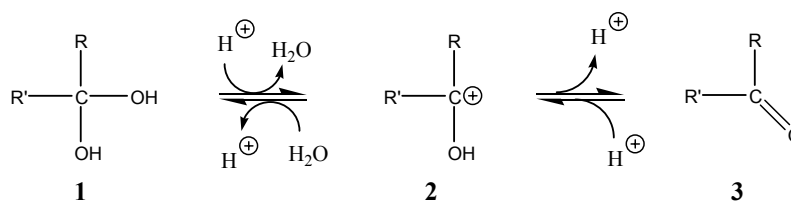
Antes de mais nada você deve compreender muito bem que há *duas* questões envolvidas aqui:

1. Por quê o composto carbonílico é mais estável do que o *gem*-diol correspondente? Esta questão refere-se aos aspectos do domínio da *termodinâmica*.
2. Por quê a reação ocorre com tanta facilidade (rapidez) que nem conseguimos, geralmente, isolar o *gem*-diol? Esta questão diz respeito aos aspectos do domínio da *cinética*.

Para responder à primeira questão, teríamos que fazer considerações sobre as energias das ligações, sobre as energias de interação espacial entre os substituintes, etc. Não é o nosso assunto no momento. Considere apenas que todas as ligações envolvidas (de ambos os lados das setas) são ligações bem fortes, mas o composto carbonílico tem menos interações entre substituintes (menor congestionamento estérico) do que o *gem*-diol. De qualquer forma, vamos aceitar que o composto carbonílico é mais estável do que o *gem*-diol, e vamos ficar apenas com a segunda questão: por quê esta reação é tão fácil?

Se a reação é rápida, é porque a energia de ativação é baixa. Análises detalhadas de dados experimentais que não podemos ver agora conduzem à conclusão de que reações deste tipo ocorrem por formação de um carbocátion, e esta reação (a formação do carbocátion) é a etapa que determina a velocidade da reação. Segundo o postulado de Hammond, que examinaremos em ocasião oportuna, a energia de ativação para a formação de um carbocátion é tanto menor quanto mais estável for o carbocátion.

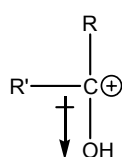
Assim, se você aceitar provisoriamente o que foi dito acima (e resistir à tentação de jogar este texto no cesto de lixo mais próximo), a questão que estamos querendo responder (a segunda questão) pode ser reformulada assim: por quê o carbocátion 2 do esquema 1.4.7 é tão estável?

**Esquema 1.4.7. Mecanismo da reação**

À primeira vista, deveríamos esperar que 2 fosse muito pouco estável, já que o efeito indutivo do oxigênio é *captor*, o que faria diminuir a densidade eletrônica em C^+ , tornando o cátion menos estável.

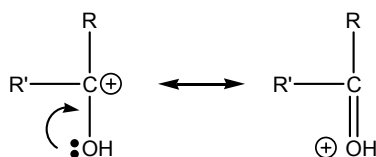
Mas ocorre que o efeito mesomérico do oxigênio é *doador*, de forma que temos um confronto direto entre os efeitos, que são contrários.

Efeito indutivo: **captor**



desestabiliza o cátion

Efeito mesomérico: **doador**



estabiliza o cátion

Figura 1.4.21. Confronto entre efeitos indutivo e mesomérico

Todas as condições são favoráveis para o efeito mesomérico, assim ele é muito forte e supera de muito o efeito indutivo.⁶³

Problema 1.4.14. O cloro apresenta, da mesma forma que o oxigênio, efeito indutivo captor e efeito mesomérico doador. No entanto, o cloro não é capaz de estabilizar carbocátions tão bem como o oxigênio, porque seu efeito indutivo é, segundo certas evidências experimentais, maior do que o mesomérico. Sugira uma possível explicação para isso. Sugestão: dê uma olhada na figura 1.2.8, página 12.

Problema 1.4.15. Você acha que compostos contendo dois cloros no mesmo carbono são estáveis?

Voltaremos outras vezes a este assunto, pois há vários aspectos que precisamos examinar com detalhes antes que possamos dominar esta matéria com a devida tranquilidade.

O conceito de estabilidade

Se você consultar um dicionário, poderá perceber que “estável” é um adjetivo de uso comum que já existe há muito tempo (nossa palavra provém do latim, *stabile*) e que se aplica a algo que não varia, que é inalterável. Na Física, “estável” é usada para qualificar um “estado de equilíbrio de um sistema em que toda perturbação tende a aumentar sua energia potencial, de sorte que, passada a perturbação, o sistema tende a

⁶³ Note ainda que a forma canônica da direita, na figura 1.4.21, tem todos os átomos com seus octetos eletrônicos completos, o que é importante fator de estabilização.

volver às condições primitivas” (ou seja, a bolinha no fundo do poço, ou a caixa “retangular” em cima da mesa).

Observe, primeiro, que a definição usada em física é na realidade uma descrição, em termos de energia potencial, de um estado de equilíbrio que deve corresponder ao significado comum da palavra “estável” (se um sistema está em um mínimo de energia potencial, tende a voltar para este mínimo quando cessa a perturbação; portanto, em essência, este sistema tende a permanecer como está, isto é, é invariável com o tempo).

Curiosamente, porém, isto acaba dando um *duplo sentido* à palavra quando a utilizamos em *comparações*: qual sistema é *mais* estável: aquele que é mais durável ou aquele que está em um menor nível de energia?

Esta questão pode lhe parecer trivial ou irrelevante, como se estivéssemos procurando chifre em cabeça de cavalo, mas não é. Muitos estudantes acabam se encontrando, mais cedo ou mais tarde, em situações em que se sentem completamente desorientados por não compreenderem bem estes aspectos.

Imagine os seguintes sistemas: uma bola de futebol colocada no interior de um prato raso, no chão, e outra bola de futebol colocada no interior de uma grande bacia aparafusada ao tampo de uma mesa, como representado esquematicamente na figura 1.4.22.

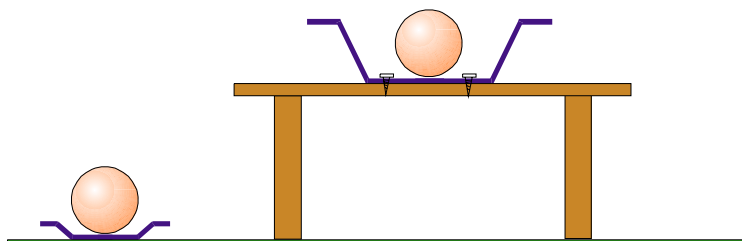


Figura 1.4.22. Qual sistema é mais estável?

Caso tenhamos freqüentes pequenos tremores de terra⁶⁴ (terremotos), que não sejam suficientemente fortes para quebrar a mesa ou derrubar o teto da casa, qual dos dois sistemas poderia ser considerado o mais estável?

É claro que a bola que está no prato, apesar de estar em um nível de energia potencial menor, pode sair do interior do prato com muito mais facilidade do que a bola da bacia. Portanto, se pensarmos em estabilidade em termos de duração, de resistência a mudar de estado, *a bola da bacia é mais estável*, apesar de estar em um nível de energia potencial mais alto.

Você percebeu a origem do engano? Para decidir se um sistema é *mais* ou *menos* estável do que outro, em termos de *durabilidade*, precisamos comparar as *barreiras de energia* que existem para cada sistema, e não o nível de energia em que estão. Em outras palavras, o que importa é uma comparação das *energias de ativação*.⁶⁵

⁶⁴ Você pode imaginar também os dois sistemas colocados em um local onde há continuamente ventos razoavelmente fortes.

⁶⁵ Em muitos textos pode-se encontrar, explícita ou implícita, a idéia de que “o mais estável é menos reativo”; você acabou de ver que isso só pode ser verdade para casos especiais (por exemplo, quando estivermos falando de dois compostos que têm que passar pelo mesmo estado de transição para reagir).

Transferindo o raciocínio para sistemas químicos, examine a figura 1.4.23 (1) e (2) e conclua, em cada caso, qual sistema é mais estável, se o sistema A ou o sistema B.

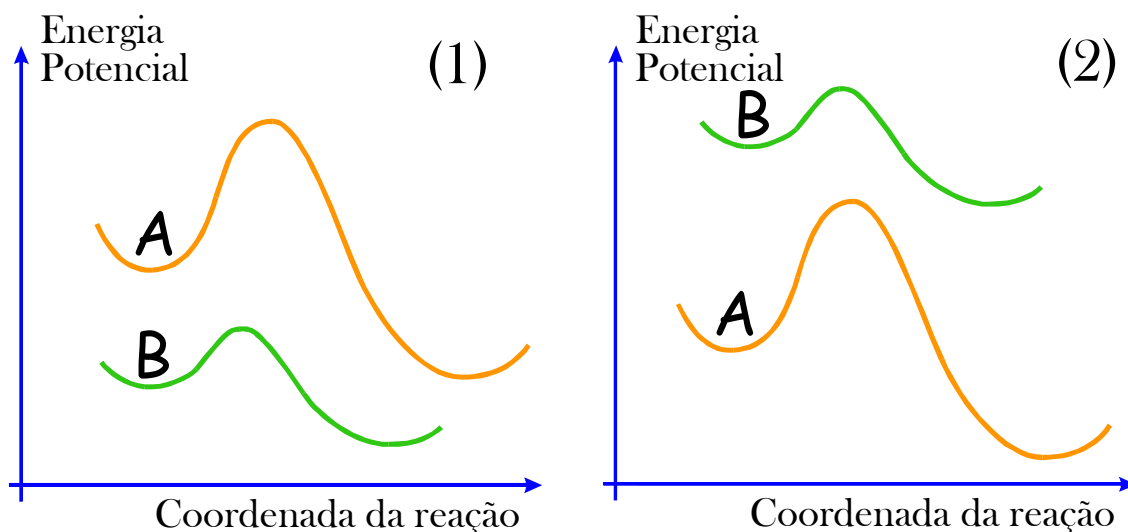


Figura 1.4.23. Estabilidade e barreiras de energia

Há ainda outro aspecto desta questão que você deve considerar cuidadosamente: para julgar a estabilidade em termos de duração (ou de durabilidade), é preciso examinar *quais* possibilidades o sistema tem para sair de sua situação presente. Imagine que só exista um átomo em todo o Universo; não importa qual seja a reatividade deste átomo, ele não fará nenhuma reação química simplesmente porque não há com o que reagir. Este sistema será muito estável, mesmo que o átomo seja muito reativo.

Assim você pode compreender por quê o ácido sulfúrico concentrado, apesar de ser muito reativo (reage facilmente com muitas substâncias diferentes), pode ser conservado indefinidamente quando bem fechado em uma garrafa de vidro: todas as reações que ele poderia fazer nessas circunstâncias (moléculas de ácido sulfúrico reagindo umas com as outras, ou com o vidro da garrafa) devem ter energia de ativação muito alta, ou devem levar a situações de equilíbrio menos estáveis; assim o sistema permanece como está.

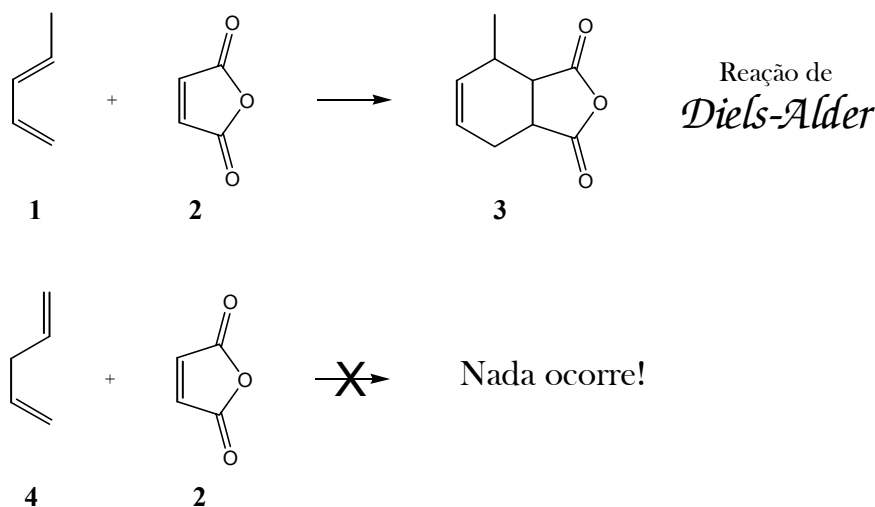
O mesmo acontece, por exemplo, com o ciclo-hexeno colocado em outra garrafa; qualquer reação que ele possa fazer nestas condições é desfavorecida pela energia do estado final de equilíbrio ou é muito lenta por ter energia de ativação muito alta.

Ao misturar ácido sulfúrico com ciclo-hexeno, as substâncias ainda estão no mesmo nível de energia que estavam antes⁶⁶, mas novas *possibilidades* se abriram: as moléculas de ácido sulfúrico podem agora reagir com as moléculas de ciclo-hexeno.

Vamos encerrar esta seção com um último exemplo. Você já verificou, páginas atrás, que quando duas duplas ligações $C = C$ estão *conjugadas* (isto é, quando estão separadas por apenas uma ligação simples $C - C$), então há possibilidade de ressonância entre os elétrons π . Isto indica que uma molécula com duplas conjugadas deve ser “mais estável” (no sentido de que deve estar em um nível de energia mais baixo) do que a molécula onde as duplas não estão conjugadas, não é mesmo?

⁶⁶ A não ser por um valor, geralmente não muito grande, de entropia de mistura. Estamos ignorando isso para simplificar.

No entanto, o fato de as duplas estarem conjugadas abre novas possibilidades de reações para a molécula. Colocadas em determinados meios, a molécula que tem duplas conjugadas pode ser *mais reativa* do que aquela em que as duplas não estão conjugadas. Veja o exemplo do esquema 1.4.8.



Esquema 1.4.8. Duplas conjugadas e não conjugadas

Você somente poderá sentir aquela agradável sensação de que realmente domina o assunto após refletir longamente sobre os vários aspectos discutidos neste capítulo. Um conhecimento sólido destes fundamentos é imprescindível para uma boa compreensão da química orgânica.

Problemas

1. Demonstre (se necessário, recorra a outras fontes de informação) que a relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura é estabelecida pela seguinte expressão: $\Delta G = -RT \ln K$, onde ΔG é a diferença de energia livre entre os dois estados extremos possíveis ($A + B$ é um extremo, $C + D$ é o outro, veja esquema 1.4.2).

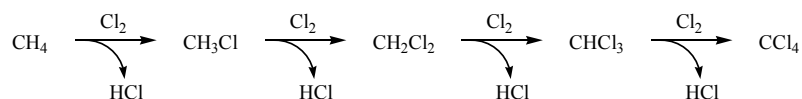
2. Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido pode oxidar álcoois primários a aldeídos, e pode também oxidar aldeídos a ácidos carboxílicos. Seria correto afirmar que, se misturarmos um álcool primário com apenas **1 equivalente**⁶⁷ de dicromato de potássio, obteremos apenas o aldeído?

Podemos fazer essa reação de várias maneiras diferentes; duas delas seriam:

- (a) Adição lenta de solução de dicromato a uma solução contendo todo o álcool;
- (b) Adição lenta de solução do álcool a uma solução contendo todo o dicromato.

Você acha que o resultado poderia ser diferente nos casos (a) e (b)?

3. Metano (CH_4) pode reagir com cloro, na presença de luz ou calor, ocorrendo as reações conforme esquematizado a seguir:



Decida se cada uma das afirmativas abaixo é correta ou incorreta:

- (a) Tratando 1 mol de CH_4 com 4 mol de Cl_2 obteremos, essencialmente, apenas tetracloreto de carbono (CCl_4).
- (b) Tratando 1 mol de CH_4 com 1 mol de Cl_2 obteremos, essencialmente, apenas cloreto de metilo, CH_3Cl .

⁶⁷ “1 Equivalente” seria a quantidade correta, em moles, para fazer a reação em questão.

(c) Tratando 1 mol de CH_4 com 2 mol de Cl_2 obteremos, essencialmente, apenas cloreto de metileno, CH_2Cl_2 .

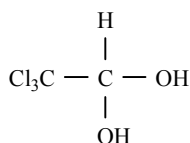
4. (a) Se uma determinada reação tiver uma energia de ativação de 51 kJ/mol, por quanto será multiplicada sua velocidade ao aumentar a temperatura de 20 para 30 °C? (b) Qual seria a energia de ativação de uma reação cuja velocidade triplicasse ao elevar a temperatura de 20 para 30 °C?

5. No trecho da publicação de Arrhenius que está transcrito no texto deste capítulo ele afirma que “...a temperaturas ordinárias, a velocidade aumenta de 10 a 15 por cento para cada grau que se aumenta na temperatura”. Digamos que a velocidade (o valor de k) aumentasse de 10 por cento ao elevar a temperatura de 25 para 26 °C; qual seria a energia de ativação da reação que Arrhenius estava estudando?

6. Para cada par, qual carbocátion (**a** ou **b**) você acha que seria o mais estável (menor conteúdo de energia potencial), e em que se baseia sua conclusão?

	a	b
1	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$	$\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2^+$
2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3 - \underset{\text{OR}}{\text{CH}}^+$
3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$

7. Se bem que *gem*-dióis são normalmente muito pouco estáveis, o *gem*-diol abaixo (hidrato de cloral) é muito estável (na verdade, ele é até comercializado nesta forma). Explique.



8. Observe as tabelas 1.4.2 e 1.4.3, e sugira um valor aproximado para o pK_a do ácido láctico, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$.

9. Complete a tabela, colocando o número de cada composto no lugar correto.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$
1	2	3	4

Composto	pK_a
	0,65
	1,29
	2,86
	4,76

10. Faça o mesmo que na questão anterior, para os compostos abaixo.

$\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
1	2	3

Composto	pK_a
	4,19
	2,83
	1,23



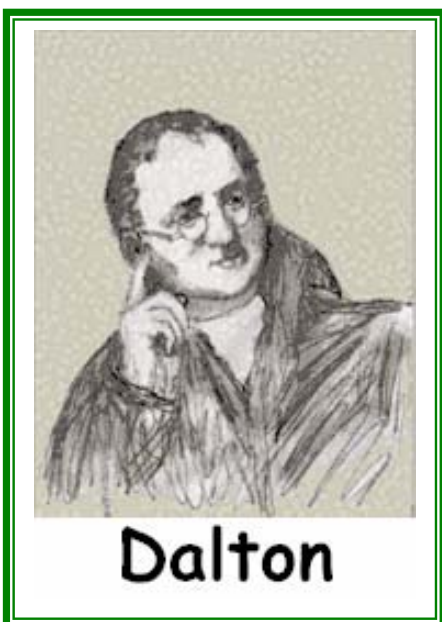
Parte Suplementar de 1.4

Dimensões Moleculares

“Para medir, mesmo de forma aproximada, o tamanho de uma molécula ou o número de Avogadro, é preciso dispor de equipamentos caríssimos e tão complicados que só uns poucos privilegiados conseguem manipular e compreender o que está acontecendo.”

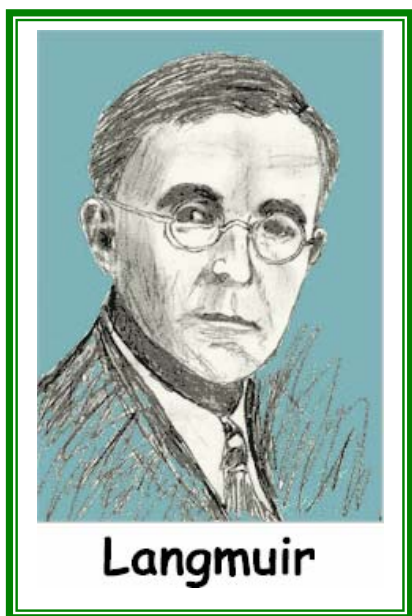
Certo?

Errado. Podemos medir aproximadamente o tamanho de uma molécula e até obter uma aproximação razoável do número de Avogadro utilizando material que pode ser adquirido por qualquer laboratório de curso colegial. Na verdade, o método é tão simples que poderia ter sido executado até pelos antigos gregos Leucipo e Demócrito, que haviam imaginado que a matéria seria constituída por “átomos” (unidades indivisíveis) mas, como convém a antigos filósofos gregos, não se dispuseram a fazer nenhum experimento para demonstrar sua teoria, nem para medir o tamanho dos supostos átomos.



Quando Dalton⁶⁸ propôs a teoria atômica, agora já na era moderna, em que os cientistas valorizam os experimentos, imediatamente apareceu, de forma absolutamente natural, a questão: qual é o tamanho do átomo? Muitas tentativas diferentes foram feitas, com maior ou menor sucesso, para medir o átomo, e hoje temos equipamentos e métodos para fazer essas medidas com grande precisão.

⁶⁸ John Dalton, 1766-1844, químico inglês que desenvolveu a teoria atômica da matéria, pelo que é conhecido como um dos pais da Física moderna. Dalton era daltônico, assim como seu irmão, e o nome dessa deficiência (*daltonismo*) provém de seu nome, em virtude de alguns estudos que ele fez a respeito.



Mas, curiosamente, ninguém pensou na solução óbvia, que só foi aparecer quando não era mais necessária (para esta finalidade), no brilhante cérebro de Langmuir⁶⁹.

O princípio é bem simples.

Para saber o tamanho das moléculas ou átomos poderíamos ir subdividindo a matéria (por exemplo, moendo um sólido ou dispersando um líquido) até que o “grão” fosse tão pequeno que conteria uma única molécula. Mas ocorre que as moléculas são tão pequenas que, se tivéssemos uma única molécula num grão, não poderíamos nem ver este grão, muito menos medi-lo.

A solução mais ou menos óbvia para isso é reduzir *uma* das três dimensões de um corpo material; se deixarmos duas dimensões grandes, poderíamos *ver* o corpo e fazer medidas, determinando sua área; sabendo

o *volume* do corpo é possível calcular sua espessura, mesmo que não tenhamos como medir a espessura diretamente.

Poderíamos, por exemplo, começar com um volume conhecido de um metal; passando o metal em uma laminadora (dois cilindros rotativos, como a máquina doméstica de abrir massa para fazer pastel) poderíamos ir obtendo lâminas cada vez mais finas. Se pudéssemos chegar a uma lâmina com a espessura de um átomo, não seria difícil calcular essa espessura. Mas nenhum metal é suficientemente maleável para chegar a esse ponto (a folha metálica começa a rasgar-se em pedaços muito antes disso). Na verdade, Faraday tentou mesmo fazer isso com lâminas de ouro.

A solução está nos líquidos, sem jogo de palavras. Talvez você já tenha observado, na água que escorre ao lavar uma garagem suja de óleo de carro, ou ao lavar uma oficina mecânica, que a água tem uma fina camada de óleo em sua superfície (às vezes essas finas camadas de óleo apresentam reflexos coloridos, como de um arco-íris). Pois é, talvez essa camada possa ser feita tão fina que tenha a espessura de uma única molécula!⁷⁰

Na verdade, não é qualquer óleo que faz facilmente uma camada de uma única molécula de espessura. O truque de Langmuir consiste em usar uma substância

⁶⁹ Irving Langmuir, 1881-1957, cientista norte-americano, ganhou o prêmio Nobel de química em 1932. Contribuiu para a invenção das válvulas de alto vácuo, das lâmpadas incandescentes com gás, contribuiu para o desenvolvimento da moderna química de superfícies, para a teoria de catálise por adsorção, descobriu os filmes monomoleculares, etc. Katharine Burr Blodgett, 1898-1979, primeira mulher a se doutorar em Física pela Universidade de Cambridge, foi por muitos anos colaboradora de Langmuir. Com certeza você ouvirá falar várias vezes das “camadas de Langmuir-Blodgett”, ou variações desta expressão.

⁷⁰ Bolhas de água com sabão também podem ser feitas bem finas. Quem sabe você não gostaria de imaginar e executar um experimento para determinar a espessura das bolhas de sabão? Aproveitando que você está com disposição para imaginar experimentos, pense nisso: se você pingar água no centro de um papel de filtro preso pelas bordas, a água formará manchas cuja área é proporcional ao número de gotas pingadas. Será que isso indica que a água está se espalhando no papel de filtro até o limite permitido pelo tamanho de suas moléculas? E se for assim, será que é possível tirar daí alguma informação sobre o tamanho das moléculas (conhecendo o volume da gota, a área da mancha e a espessura do papel)? Ou seria talvez necessário fazer experimentos com papéis de diferentes espessuras?

oleosa com propriedades especiais, que garantem a fina espessura e, ao mesmo tempo, faz a mancha de óleo permanecer coesa, sem se fragmentar e se espalhar com facilidade.

Em nosso experimento vamos usar ácido oleico, um ácido carboxílico de cadeia longa obtido pela saponificação de azeite de oliveira e que tem a fórmula mostrada na figura 1.4.24.

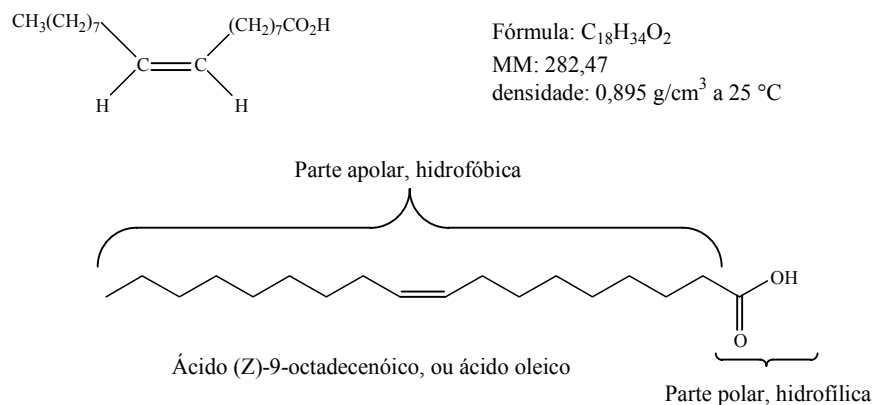


Figura 1.4.24. Fórmula do ácido oleico

A “propriedade especial” a que nos referimos acima já deve ter começado a se esboçar em seu cérebro, não? Você se lembra de nossa discussão sobre o uso da regra da solubilidade? Pois é, o ácido oleico é bem maior do que o ácido decanóico, e sua solubilidade em água é praticamente nula. A carboxila, entretanto, é bem polar (e ainda por cima pode formar ligações de hidrogênio), e por isso tem grande afinidade pela água. Moléculas de ácido oleico na superfície da água tendem, então, a ficar “em pé”, com a carboxila *hidrofílica* dentro da água e a longa cadeia carbônica, *hidrofóbica*, fora da água, como na figura 1.4.25.

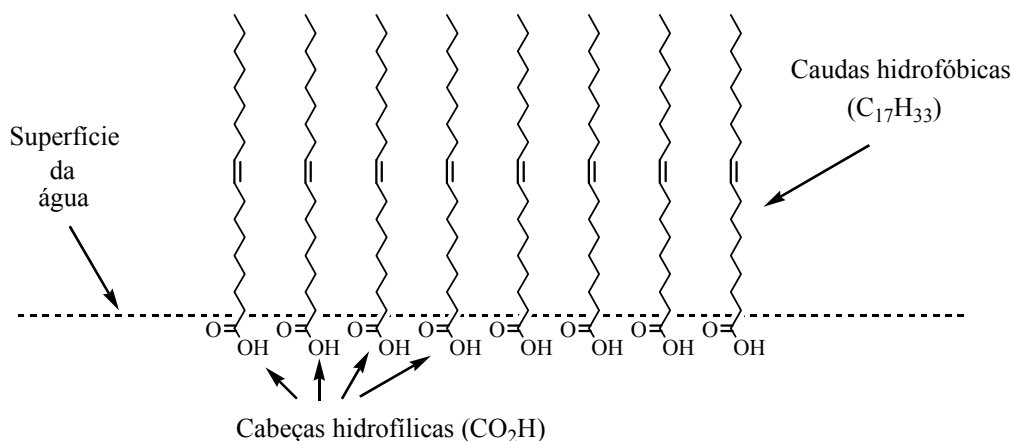


Figura 1.4.25. Ácido oleico na superfície da água

O mais importante é você perceber que o ácido oleico apresenta uma tendência natural para formar uma camada *com a espessura de uma única molécula* na superfície da água, pois essa é a situação de menor energia potencial. Adicionalmente, a natural atração entre as caudas hidrofóbicas mantém a mancha coesa, sem tendência à dispersão.

Há ainda dois problemas de natureza prática que devemos considerar antes de fazer o experimento.

1. Como as moléculas são muito pequenas, a camada obtida será extremamente fina e, portanto, terá área muito grande. Uma única gota de ácido oleico seria suficiente para cobrir uma piscina de proporções consideráveis. Temos que usar uma quantidade muito pequena de ácido oleico, mas ao mesmo tempo precisamos saber seu volume com razoável precisão para poder calcular o tamanho da molécula. Como conseguir essa proeza? É bem simples: fazemos uma solução *diluída* de ácido oleico em etanol (álcool comum) e pingamos uma gota dessa solução na água: o etanol se dissolve instantaneamente na água e não interfere com o experimento.
2. Um problema relacionado é a dificuldade para ver a camada, que é muito fina. Se você simplesmente pingar a solução de ácido oleico na água, é possível que não veja camada alguma. Contornamos isso com outro truque: antes de pingar o ácido oleico, polvilhamos pó de giz ou talco na superfície da água, até obter uma camada fina mas visível de pó (cobrindo toda a superfície). A tensão superficial mantém o pó na superfície. Ao pingar a solução de ácido oleico, a camada formada afastará o pó, deixando uma mancha claramente visível (mais transparente do que o restante da superfície).

Descrição do experimento

Material necessário:

- 1 Balão volumétrico de 100 mL.
- 1 Balão volumétrico de 50 mL.
- 1 Pipeta volumétrica de 1 mL.
- 1 Pipeta volumétrica de 5 mL.
- 1 Bureta de 25 mL **ou** 1 pipeta de Pasteur (conta-gotas).
- 1 Proveta de 5 mL.
- 1 Bacia rasa (serve uma assadeira de bolo, ou de pizza).
- Ácido oleico (a quantidade usada é 1 mL).
- Etanol a 96 % (álcool comum) (uns 150 mL).
- Pó de giz ou talco.

É pronto, isso é tudo que precisamos. É ou não é um material tão simples que qualquer laboratório já tem ou pode adquirir com facilidade? As medidas de comprimento podem ser feitas com uma régua comum, mas talvez você prefira usar um compasso para fazer medidas na superfície da água (evidentemente, depois medindo a abertura do compasso com a régua).

Usando material devidamente limpo e seco, meça com uma pipeta volumétrica 1,00 mL de ácido oleico e transfira para o balão volumétrico de 100 mL. Vá adicionando etanol aos poucos, agitando, e finalmente complete para 100 mL. Depois de homogeneizar devidamente, meça 5,00 mL desta solução (com pipeta volumétrica) e transfira para o balão volumétrico de 50 mL. Novamente adicione etanol aos poucos, agitando, e complete a 50 mL. Não se esqueça de homogeneizar. Calcule a concentração desta solução: veja se consegue chegar ao valor de $1,00 \times 10^{-3}$ mL de ácido oleico / mL de solução.

É preciso agora determinar o volume da gota que o seu instrumento gotejador produzirá com esta solução. Colocamos as opções *bureta* ou *pipeta de Pasteur* para gotejar apenas porque a bureta é mais fácil de operar, e produz gotas realmente de volume bem constante; um experimentador habilidoso, porém, conseguirá bons

resultados com a pipeta de Pasteur. Para calibrar, encha o instrumento gotejador com a solução de ácido oleico e pingue dentro da proveta de 5 mL, *contando as gotas*, até completar o volume de 1,00 mL. Se estiver usando bureta, naturalmente você pode usar a própria escala da bureta para esta medida. Anote o número de gotas. Continue a pingar, sempre contando as gotas, até completar 2,00 mL. Se os dois valores obtidos de gotas/mL diferirem por mais de 10 %, você deve ter feito alguma coisa errada, e é melhor começar outra vez. Se os números são diferentes, mas próximos um do outro, calcule a média dos dois para utilizar. Calcule o volume de uma gota, e a seguir calcule o volume de ácido oleico presente nesta gota.

Em um experimento executado pelos estudantes Kleber Thiago de Oliveira e Valdemar Lacerda Júnior, foram necessárias 50 gotas para perfazer 1,00 mL, o que resulta no volume de solução de $2,0 \times 10^{-2}$ mL (por gota) e no volume de soluto de $2,0 \times 10^{-5}$ mL (ou cm^3) de ácido oleico *por gota*. Portanto, ao pingarmos 1 gota dessa solução na água, estávamos transferindo $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ de ácido oleico para a superfície da água.

A água é colocada na bacia ou assadeira, e em seguida é preciso polvilhar o pó de giz. Pode-se fazer isso esfregando o giz em um apagador comum ou em uma lixa, sobre a água. Deve-se obter uma superfície toda coberta com uma camada bem fina mas bem visível de pó de giz.

Pinga-se, então, 1 gota da solução de ácido oleico e mede-se o diâmetro da mancha (se ela for redonda) com uma régua; a área da mancha será, evidentemente, $\pi \times r^2$. Se a mancha for ligeiramente oval, a média entre o maior e o menor diâmetro dará um resultado razoável para a área. Se for irregular, você terá que imaginar a melhor maneira de medir para calcular a área. Não fique preocupado, essa medida não é tão crítica e pequenas irregularidades nas bordas não introduzirão erro significativo ao nível de precisão que este experimento pode fornecer.⁷¹

Feitas as medidas da mancha, pingue outra gota da solução de ácido oleico no meio da mancha; meça novamente, para depois comparar e ver se esta área é o dobro da outra, o que lhe dará uma informação muito útil sobre a precisão de suas medidas. Se houver espaço suficiente na bacia, pingue uma terceira gota.

E pronto. A parte experimental terminou, e agora só temos que fazer alguns cálculos. Vamos utilizar como exemplo os resultados obtidos pelos estudantes já citados.

Área da mancha obtida com 1 gota: $63,6 \text{ cm}^2$.

Área da mancha obtida com 2 gotas: 133 cm^2 .

A razão entre esses dois valores é 2,09, mostrando que duas gotas produzem mesmo uma mancha com aproximadamente o dobro da área obtida com uma gota. Vamos utilizar apenas o valor para 1 gota, $63,6 \text{ cm}^2$; você pode depois usar o valor 133 cm^2 para duas gotas e verificar que os resultados finais são muito próximos.

Temos:

área da camada $\times$ espessura da camada = volume da camada

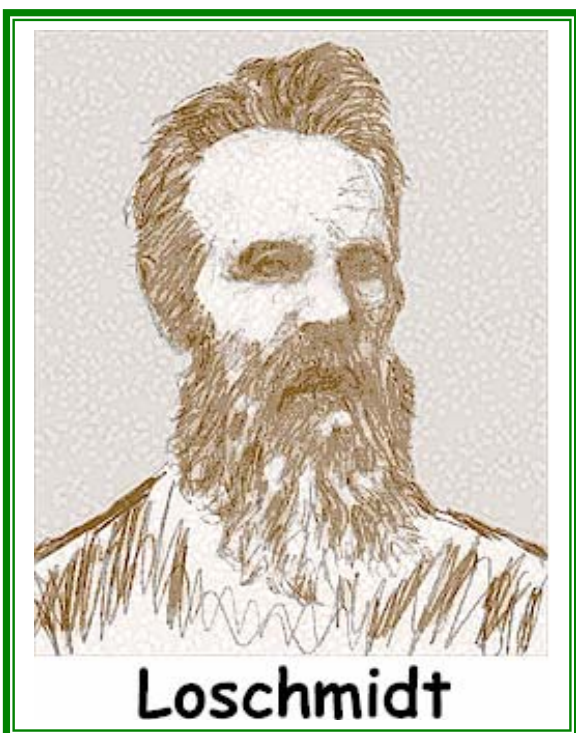
⁷¹ Antes de fazer medidas da mancha, certifique-se de que ela está estabilizada; é comum que a mancha fique, por algum tempo, aumentando de tamanho. É possível, também, que você tenha que repetir este experimento algumas vezes para conseguir encontrar a melhor maneira de fazer a camada de giz: pouco giz não lhe permite ver bem a mancha; giz demais pode não se abrir para que a mancha possa se espalhar adequadamente; giz mal distribuído pode fazer a mancha desenvolver-se para um lado só, etc.

$$\therefore \text{espessura da camada} = \frac{2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3}{63,6 \text{ cm}^2} = 3,14 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

E aí temos o valor aproximado do comprimento da molécula de ácido oleico. Este valor equivale a 31,4 Å (1 Å = 10⁻⁸ cm). Em um programa de computador de mecânica molecular, que faz cálculos de conformações mais estáveis, de comprimentos e de ângulos de ligações⁷² (veja adiante), verificamos que o comprimento da molécula de ácido oleico é cerca de 20 Å; se aceitarmos este valor como correto, nossa medida apresentou um erro da ordem de 50 %, o que é bastante razoável para um experimento tão simples (imagine isto feito no tempo de Dalton: os químicos da época não tinham a menor idéia do tamanho da molécula; o valor dado por este experimento seria extremamente valioso para eles).

Número de Avogadro

Considere isto: Dalton viveu de 1766 a 1844; Avogadro, de 1776 a 1856; e nenhum dos dois jamais teve qualquer idéia de qual seria o número de moléculas em 1



mol de substância. A primeira vez que foi sugerido um valor para o número de Avogadro foi em 1865, por um professor de colégio austríaco chamado Joseph Loschmidt⁷³. A hipótese de Avogadro (volumes iguais de qualquer gás, nas mesmas condições de temperatura e pressão, têm o mesmo número de moléculas) foi formulada em 1811. Mas 54 anos se passaram até que alguém sugerisse um valor para esse número de moléculas.

Nestes 54 anos, se alguém tivesse tido a idéia de fazer o experimento que acabamos de descrever, muita coisa poderia ter sido antecipada. Porque, apesar de não dar um valor muito exato, este experimento com certeza dá uma idéia aproximada do número de Avogadro.

Por qual razão o experimento não vai dar um valor exato?

⁷² Estes cálculos são, na verdade, fortemente baseados em dados experimentais.

⁷³ Johann Joseph Loschmidt, 1821-1895, físico-químico austríaco (ou tcheco? Isto parece meio incerto na literatura: o local de seu nascimento parece ser o que é hoje Pocermy, na República Tcheca). Enquanto ministrava aulas na escola secundária em Viena (Áustria), ele introduziu o uso de ligações duplas e triplas, propôs fórmulas estruturais para muitas moléculas importantes, mas foi totalmente ignorado por Kekulé, por exemplo. Em 1865, com 44 anos de idade, ele resolveu pela primeira vez um dos problemas mais persistentes que atormentaram os cientistas da época: através da teoria cinética dos gases, ele obteve uma aproximação bem razoável do diâmetro de uma molécula, e daí o número de moléculas em um cm³ de gás. Daí até o número de Avogadro é só aritmética bem simples. Nos países de língua alemã, o que chamamos de “número de Avogadro” é chamado de “número de Loschmidt”. Logo após este trabalho, Loschmidt passou a ter seu valor suficientemente reconhecido para conseguir posição de professor nas universidades

É que, para calcular o número de Avogadro pela área da mancha de óleo, precisaríamos saber as três dimensões da molécula, e conseguimos medir apenas uma. Sabemos, além disso, que a dimensão que medimos é bem maior do que as outras, pois o ácido oleico tem uma longa cadeia que pode ficar esticada, sendo muito comprida (a dimensão que medimos) e estreita (as dimensões que desconhecemos).

Vamos, em uma primeira aproximação, imaginar que a molécula fosse cúbica (ou esférica), tendo as três dimensões iguais (cada uma valendo $3,14 \times 10^{-7} \text{ cm}$). A área unitária A_u ocupada por uma molécula na superfície da mancha de óleo seria:

$$A_u = (3,14 \times 10^{-7} \text{ cm})^2 = 9,86 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

O número de moléculas presentes na mancha, portanto, seria igual à área da mancha dividida pela área ocupada por uma molécula (A_u), ou seja:

$$\text{Número de moléculas na mancha} = \frac{63,6 \text{ cm}^2}{9,86 \times 10^{-14} \text{ cm}^2} = 6,45 \times 10^{14}.$$

Precisamos agora saber a quantidade n (em moles) de ácido oleico que existe na mancha. Sabemos que o volume de ácido oleico em uma gota da solução é $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$; conhecendo a densidade e a massa molar (veja figura 1.4.24):

$$n = \frac{0,895 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3}{282,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,34 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

Agora podemos fazer uma simples regra-de-três:

$$\begin{array}{ccc} \text{em } 6,34 \times 10^{-8} \text{ mol} & \text{temos} & 6,45 \times 10^{14} \text{ moléculas} \\ 1 & & x \end{array}$$

$$x = 1,02 \times 10^{22} \text{ moléculas / mol (ou mol}^{-1}\text{)}$$

O que é uma aproximação bem razoável, considerando todos os erros envolvidos.

Podemos também tentar reduzir alguns dos erros. A figura 1.4.26 mostra a molécula de ácido oleico desenhada pelo programa PCModel, em duas posições diferentes. Você pode ver que o comprimento é bem maior do que a largura, mas é difícil determinar exatamente quanto espaço vai ser ocupado por uma molécula, pois a cadeia não é reta, mas apresenta um ângulo devido à ligação dupla *cis* (ou *Z*). Fazendo medidas na própria figura, você poderá ver que o comprimento é de 4 a 6 vezes a largura, dependendo de como você medir.

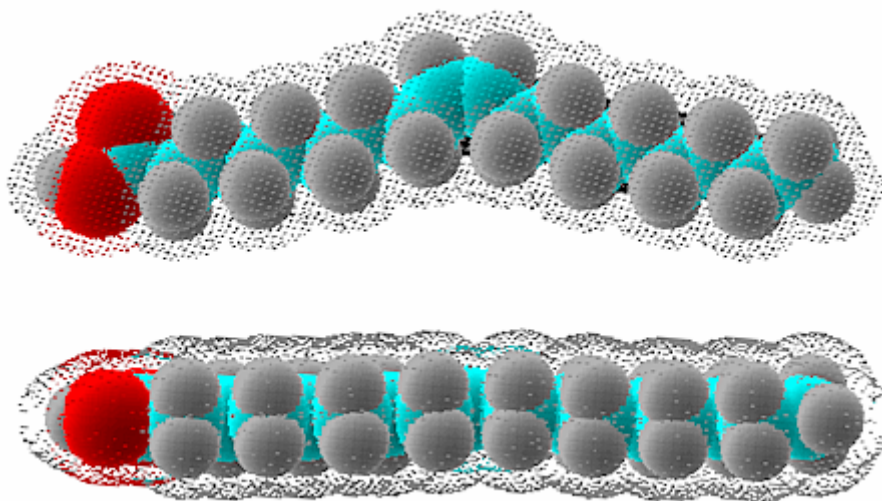


Figura 1.4.26. Molécula de ácido oleico em duas posições diferentes

Digamos que o comprimento seja 5 vezes a largura. Neste caso, a área ocupada por uma única molécula seria $1/25$ ($1/5^2$) do valor calculado anteriormente. Você pode refazer todos os cálculos, se quiser se convencer, mas o resultado final será o mesmo se simplesmente multiplicarmos por 25 o “número de Avogadro” que havíamos achado anteriormente:

$$1,02 \times 10^{22} \times 25 = 2,55 \times 10^{23}$$

E vemos que o valor se aproxima bem mais do real quando reconhecemos que a molécula não é cúbica nem esférica.

Existem vários métodos para determinar o número de Avogadro, mas o que dá os melhores e mais precisos resultados, até o presente, é através de medidas de distâncias entre moléculas em cristais, por difração de raios-X. É preciso conhecer também, com boa precisão, a densidade do cristal e a massa molar da substância. Por exemplo, um cristal de titânio pode ser considerado como constituído de células cúbicas compactadas, com a aresta do cubo medindo 330,6 pm; cada uma destas células contém dois átomos de titânio. A densidade do titânio metálico é $4,401 \text{ g/cm}^3$, e a massa atômica é 47,88. Calcule o número de Avogadro.

Conseguiu?

Se não conseguiu, experimente o seguinte: qual é o volume da célula cúbica, em cm^3 ? Qual é o volume de 1,000 mol de titânio, em cm^3 ? Quantas células cúbicas existem em 1,000 mol de titânio? Se uma célula cúbica tem dois átomos de titânio, quantos átomos de titânio existem em 1,000 mol?

Um valor bem preciso, que você pode usar em seus cálculos sem problemas, é:

$$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Este é um número extremamente grande, que temos grande dificuldade de realmente imaginar. Vários exemplos são usados para dar ao estudante uma idéia do tamanho deste número. Veja só: se você desenhar num papel um quadrado com 1 cm de lado, verá que não consegue pôr dentro do quadrado dez grãos de arroz comuns; digamos que sejam 10; isto significa que, se tivéssemos o número de Avogadro de grãos de arroz, poderíamos cobrir uma superfície de (arredondando o número de Avogadro para 10^{23})

10^{22} cm^2 . A área do Brasil é de $8,547 \times 10^6 \text{ km}^2$, ou seja, (como $1 \text{ km} = 10^5 \text{ cm}$, $1 \text{ km}^2 = 10^{10} \text{ cm}^2$), $8,547 \times 10^{16} \text{ cm}^2$. Arredondando isso para 10^{17} cm^2 , vemos que o número de Avogadro de grãos de arroz daria para cobrir toda a superfície do Brasil várias vezes; quantas vezes? É só dividir:

$$\frac{10^{22}}{10^{17}} = 10^5,$$

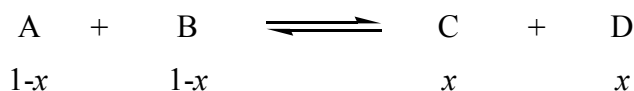
ou seja, cem mil camadas de grãos de arroz cobrindo todo o país. Se cada camada tivesse a espessura de 1 mm, o Brasil ficaria coberto de arroz até uma altura de 100 m. Que sufoco, não?

Um outro exemplo é o seguinte: supondo-se que conseguíssemos contar moléculas na fantástica velocidade de 10 milhões de moléculas por segundo, levaria quase 2 bilhões de anos para contar as moléculas existentes em 1 mol de substância (por exemplo, 18 g de água). Decididamente, contar moléculas não parece um empreendimento atrativo.



Equilíbrio Químico, Energia Livre e Entropia de Mistura

Não é muito fácil compreender por quê as curvas de energia livre em função da composição da mistura de reação (mostradas nas figuras 1.4.1 a 1.4.4) são linhas *curvas* e não *retas*. Tomemos o caso da figura 1.4.1, que é ao mesmo tempo o mais estranho e o que nos trará compreensão com maior facilidade. A figura está reproduzida aqui como figura 1.4.27, juntamente com o esquema 1.4.9 mostrando a equação química simples que vamos usar como objeto de toda esta seção.



Esquema 1.4.9. Equação química

Além de usarmos uma equação química simples, com coeficientes todos unitários, vamos ainda fazer ainda mais hipóteses simplificadoras; com o tempo você perceberá que as situações mais complicadas, na verdade, não alteram as conclusões mais importantes que vamos tirar daqui. Assim, para simplificar, diremos que:

1. As quatro substâncias envolvidas (A, B, C, D) são líquidos ideais (isto quer dizer que não há calor de mistura, isto é, $\Delta H_{\text{mistura}} = 0$), e são todas miscíveis umas com as outras.
2. Não há solvente de reação. As misturas de que vamos tratar contêm apenas os reagentes (A e B) e/ou produtos (C e D).
3. Vamos imaginar que misturamos 1 mol de A com 1 mol de B: conforme ocorre a reação, formam-se os produtos C (x mol) e D (x mol), sendo as quantidades dos reagentes diminuídas do mesmo valor x , ou seja, ficam $1-x$ mol de A e $1-x$ mol de B. **Todas** as misturas possíveis contêm um total de 2 mol de substâncias, e têm a composição apresentada na tabela 1.4.4, com x podendo variar de 0 a 1, incluindo os extremos. **Observe que basta fornecer o valor de x para que as quantidades de todas as substâncias fiquem definidas:** x define, sozinho, a composição da mistura.

Tabela 1.4.4. Composições possíveis para as misturas de reação

Substância	Quantidade (mol)	Fração molar
A	$1-x$	$(1-x)/2$
B	$1-x$	$(1-x)/2$
C	x	$x/2$
D	x	$x/2$
$0 \leq x \leq 1$		

4. Vamos dizer que G_1 é a energia livre da mistura dos reagentes (A + B, 1 mol de cada) e G_2 é a energia livre da mistura dos produtos (C + D, 1 mol de cada)⁷⁴. A pergunta que queremos responder é:

Qual é a energia livre das outras composições possíveis?

Vamos examinar primeiro o caso particular em que $G_2 = G_1$ ⁷⁵. Se a energia livre de (A + B) é **igual** à energia livre de (C + D), temos a forte impressão de que todas as misturas que fizemos de A + B com C + D (mantendo a quantidade total sempre em 2 mol) terão também a mesma energia, não é mesmo?

Chegamos a essa conclusão **errada** porque temos forte tendência para pensar em energia *sem considerar a entropia*. De fato, **se não fosse pela entropia**, a conclusão seria essa mesmo: como os líquidos são ideais, não há calor de mistura, e se os dois líquidos têm a mesma energia (por 2 mol), a mistura dos dois também deveria ter a mesma energia (por 2 mol).

Mas ocorre que a mistura dos dois líquidos, cada um contendo *duas* substâncias (A + B ou C + D) passa a conter **quatro** substâncias (A + B + C + D); esta é, então, uma mistura **mais complexa** (contém mais componentes) e, portanto, mais desorganizada. Tem, por isso, maior entropia e, conseqüentemente, menor energia livre (lembre-se: $G = H - TS$).

A fórmula que nos dá a entropia de mistura de líquidos ideais é a seguinte:

$$\Delta S_{\text{mistura}} = -nR \sum_i X_i \ln X_i \quad (\text{eq 1})$$

onde n é a quantidade total de substâncias (em moles) e X_i é a fração molar do componente i . R é, naturalmente, a constante dos gases (8,314 J/(mol×K)).

Usando esta fórmula, vamos calcular a entropia correspondente a três misturas diferentes⁷⁶:

1. Mistura de A (1 mol) com B (1 mol);
2. Mistura de C (1 mol) com D (1 mol);
3. Mistura de A (0,5 mol) com B (0,5 mol) com C (0,5 mol) com D (0,5 mol).

Observando bem a fórmula eq 1 você já pode perceber que as misturas 1 e 2 vão dar o mesmo resultado.

⁷⁴ Os valores G_1 e G_2 são iguais à soma das energias livres das substâncias correspondentes, considerando a entropia de mistura: $G_1 = G_A^0 + G_B^0 - T\Delta S_{A+B}$ e $G_2 = G_C^0 + G_D^0 - T\Delta S_{C+D}$ (a temperatura e pressão constantes). Nos casos extremos que vamos considerar aqui, as misturas conterão 1 mol de cada composto (A + B ou C + D), e, portanto, $\Delta S_{A+B} = \Delta S_{C+D}$. Podemos, conseqüentemente, dizer que $G_2 - G_1 = \Delta G^0$ (o valor de ΔG^0 para a reação, ou a diferença de energia livre entre reagentes e produtos).

⁷⁵ Este não é um caso muito comum para reações químicas, mas pode acontecer, por exemplo, quando A é um iodeto orgânico quirais, C é o seu enantiômero, e B = D = I⁻ (iodeto).

⁷⁶ Vamos escrever os números sem os algarismos significativos para simplificar as longas expressões matemáticas; entenda 1 mol como 1,000 mol, 2 mol como 2,000 mol, 0,5 mol como 0,5000 mol, etc.

Mistura 1 (A + B):

$$\Delta S_{A+B} = -2 \text{ mol} \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} \times \left[\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times \ln \left(\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \right) + \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times \ln \left(\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \right) \right]$$

$$\Delta S_{A+B} = 11,53 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}}^{77}$$

Mistura 2 (C + D):

$$\Delta S_{C+D} = -2 \times 8,314 \times \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right]$$

$$\Delta S_{C+D} = 11,53 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}}$$

Mistura 3 (A + B + C + D):

$$\Delta S_{A+B+C+D} = -2 \times 8,314 \times \left[\frac{0,5}{2} \ln \frac{0,5}{2} + \frac{0,5}{2} \ln \frac{0,5}{2} + \frac{0,5}{2} \ln \frac{0,5}{2} + \frac{0,5}{2} \ln \frac{0,5}{2} \right]$$

$$\Delta S_{A+B+C+D} = 23,05 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}}$$

Você vê como a mistura com mais componentes tem realmente entropia maior? Se você tem bom domínio sobre a forma como variam os logaritmos, pode tentar compreender as razões para isso examinando a fórmula eq 1.

Na tabela 1.4.5 estão resumidos os resultados deste cálculo, e estão incluídos os valores de energia $T\Delta S$ correspondendo aos valores de entropia, para 25 °C (298 K).

Tabela 1.4.5. Valores calculados de entropia

	Quantidade (mol)				Total (mol)	ΔS [J/(mol×K)]	$T\Delta S$ para 298 K (kJ/mol)
	A	B	C	D			
Mistura 1:	1	1	0	0	2	11,53	3,44
Mistura 2:	0	0	1	1	2	11,53	3,44
Mistura 3:	0,5	0,5	0,5	0,5	2	23,05	6,87

Assim você pode compreender por quê a curva da figura 1.4.27 apresenta um poço com profundidade de 3,43 kJ/mol: apesar de (A + B) e (C + D) terem a mesma energia livre, a mistura que corresponde a $x = 0,5$ (a mesma “mistura 3” da tabela 1.4.5) tem uma entropia de 11,52 J/(mol×K) **maior** do que a entropia das misturas 1 e 2 (que são os extremos do gráfico), correspondendo a 3,43 kJ/mol de diferença (em $G = H - TS$) a 25 °C.

⁷⁷ A unidade deste valor de entropia seria J/K apenas, pois corresponde ao valor da entropia para uma quantidade determinada (em moles). No entanto, as energias de reação são dadas em J/mol do composto de que se fala. Você deve compreender que este valor de entropia corresponde a 1 mol de A, ou a 1 mol de B, por isto mol⁻¹ aparece na unidade: significa que é o valor da entropia *para cada mol de A* (ou para cada mol de B) que foi utilizado na reação química.

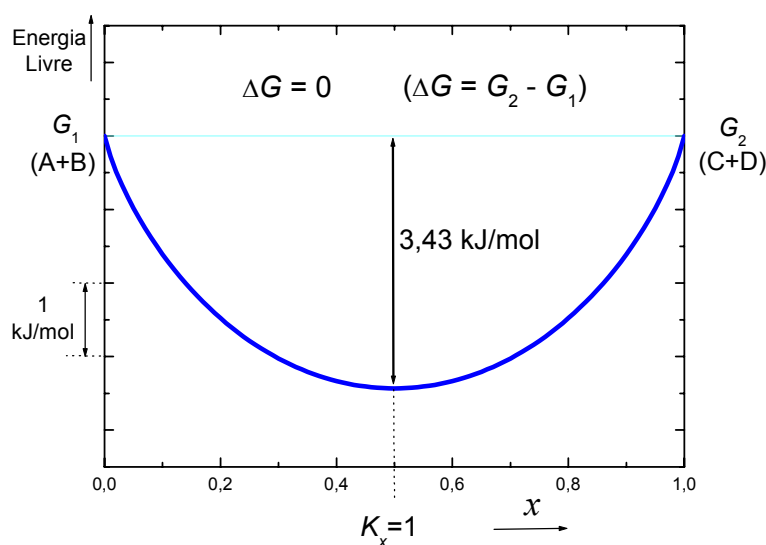


Figura 1.4.27. Curva de energia livre para $\Delta G = 0$ (a 25 °C)

A equação dessa curva, que pode ser também utilizada para outros valores de ΔG ($\Delta G = G_2 - G_1$, que neste caso é zero), é a seguinte:

$$G_m = x\Delta G + G_1 + 2RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

($\Delta G = G_2 - G_1$); ($0 < x < 1$)

Figura 1.4.28. Equação da curva

Note que a equação não pode ser usada para calcular os pontos extremos, porque aparece $\ln(0)$ nesses casos. Isto não tem importância, porque quando $x = 0$, $G_m = G_1$ e quando $x = 1$, $G_m = G_2$.

Não vamos fazer aqui a dedução da equação da curva, pois ela é um pouco longa, envolvendo operações matemáticas relativamente simples, mas extensas. Se estiver interessado, você pode consultar a literatura original⁷⁸.

Na equação, ΔG é o valor da energia livre da reação, e G_1 é um valor que só pode ser atribuído arbitrariamente; esta atribuição arbitrária não tem importância, porque o valor de G_1 apenas leva a curva para cima ou para baixo, sem alterar a sua forma (é como se apenas movêssemos a escala vertical). Por isso, os gráficos correspondentes mostram apenas as diferenças de energia (note que não há valores definidos para os pontos das escalas verticais, apenas diferenças).

Tendo compreendido que a curva que aparece na figura 1.4.27 deve-se exclusivamente à entropia de mistura [de (A + B) com (C + D)], você pode agora olhar para a equação da figura 1.4.28 com outros olhos: se $\Delta G = 0$ e G_1 é irrelevante, o termo que determina a forma dessa curva é $2RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$, e *este termo não depende da energia!* Quando fazemos o gráfico para outros valores de ΔG , a parte da equação $x\Delta G + G_1$ corresponde à linha reta entre G_1 e G_2 , e o restante da equação corresponde à curva da figura 1.4.27, que tem profundidade do poço de 3,43 kJ/mol. Como a parte que corresponde à curva não depende de ΔG , quando o valor absoluto de

⁷⁸ M. G. Constantino e G. V. J. da Silva, "Chemical Equilibrium, Free Energy, and Entropy of Mixing", *Chem. Educator* **2002**, 7, 349-353.

ΔG é grande (por exemplo, 40 kJ/mol), o valor de 3,43 kJ/mol fica insignificante, e a curva final apresenta uma curvatura muito pequena. Observe a figura 1.4.29.

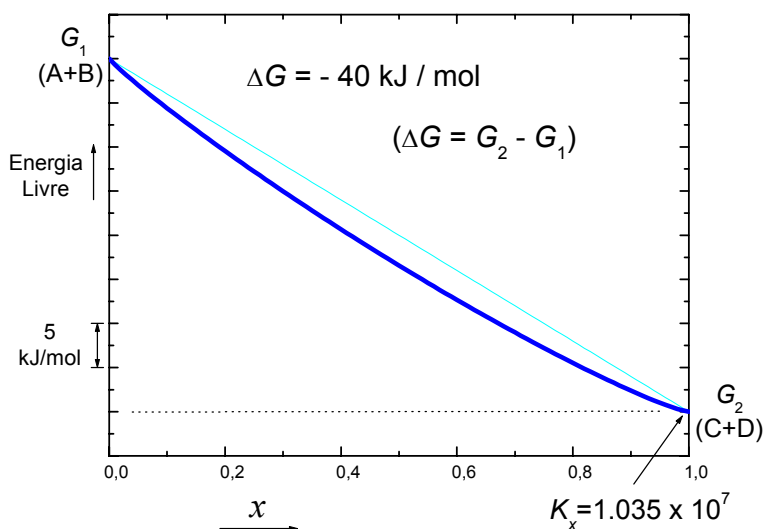


Figura 1.4.29. Curva de energia livre para $\Delta G = -40$ kJ/mol (a 25 °C)

Já quando ΔG , em valor absoluto, é menor do que 20 kJ/mol, a curvatura fica suficientemente pronunciada para que notemos claramente que, no equilíbrio, existem tanto reagentes como produtos. Observe a figura 1.4.30, que mostra a curva para $\Delta G = -6$ kJ/mol.

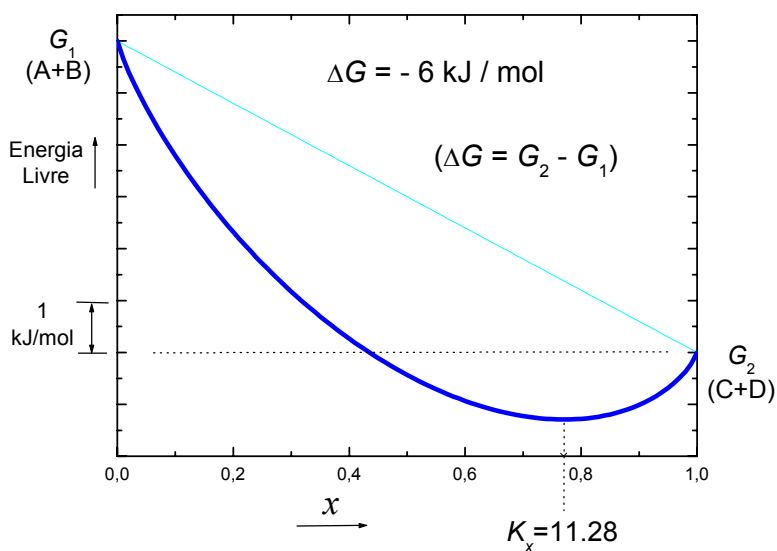


Figura 1.4.30. Curva de energia livre para $\Delta G = -6$ kJ/mol (a 25 °C)

O que é mais importante que você perceba aqui é que as reações químicas tenderiam a ir para o extremo de menor energia, se não fosse a influência da entropia de mistura, que “puxa” a reação para um ponto intermediário. O valor da entropia de

mistura é, no entanto, pequeno (máximo valor de $T\Delta S = 3,43 \text{ kJ/mol}$ a 25°C); assim, se o valor absoluto de ΔG da reação é grande, esse valor de entropia torna-se insignificante, e a reação parece prosseguir até o fim, transformando “todo” o material de partida em produto. O equilíbrio só é evidente para reações com $\Delta G < 20 \text{ kJ/mol}$.



Capítulo 1.5

Ácidos e Bases

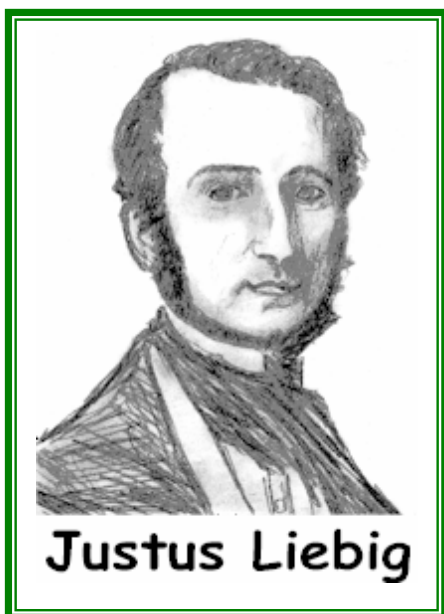
As palavras que deram origem aos termos modernos “ácido” e “álcali” são usadas desde a Antigüidade. “Ácido” vem do latim *acidu*, que significa azedo, e era aplicado como qualificativo ao vinagre, ao leite azedo, ao suco de limão, etc. Por volta de 1200 começaram a ser preparados e isolados os ácidos minerais fortes: aquecendo “vitriolo verde” (sulfato ferroso) e coletando os vapores em água, obtinha-se o ácido sulfúrico (*óleo de vitriolo*); outros vitríolos também produziam o mesmo material; misturas de vitríolos com “nitro” (nitrato de potássio) davam origem ao ácido nítrico.

Álcali provém do árabe *al-qali*, através do latim medieval *alcali* ou *alkali*, e era usada para designar as cinzas calcinadas de plantas. Cinzas contêm carbonatos de sódio e de potássio, e a solução aquosa que se obtém das cinzas tem reação alcalina. A cal hidratada (hidróxido de cálcio) também é conhecida há muito tempo, e o tratamento da solução obtida das cinzas com solução de cal hidratada produzia hidróxidos de sódio e/ou de potássio (pois o carbonato de cálcio é insolúvel e precipita).



Foi Lavoisier⁷⁹, em ≈ 1777 , quem fez a primeira tentativa de caracterizar os ácidos quimicamente. Sua tentativa, no entanto, foi equivocada, pois ele achou que a acidez era causada pela presença de oxigênio. Lavoisier havia identificado o oxigênio, e achava que este elemento seria responsável pelas propriedades ácidas. Os químicos da época aceitaram essa teoria, e passaram décadas tentando explicar fatos experimentais com base nela.

⁷⁹ Antoine-Laurent Lavoisier, 1743-1794, brilhante químico francês, especialmente conhecido por sua Lei da Conservação da Matéria. Foi um dos principais responsáveis pela introdução de métodos quantitativos na química, pelo que ele é muitas vezes referido como “Pai da Química Moderna”. Infelizmente era também coletor de impostos, o que lhe rendeu a morte pela guilhotina na Revolução Francesa.



Mais tarde, Justus Liebig⁸⁰ propôs que ácidos seriam substâncias contendo hidrogênio, nas quais o hidrogênio poderia ser substituído por um metal. Esta definição é, de certa forma, compatível com as definições que usamos hoje, mas não havia definição para “base”. As bases eram caracterizadas como substâncias que neutralizavam os ácidos (isto é, um ácido perdia suas propriedades características ao reagir com uma base).

Ácidos e bases segundo Arrhenius

A primeira definição de ácidos e bases realmente útil, que podemos usar ainda hoje, foi dada por Arrhenius:

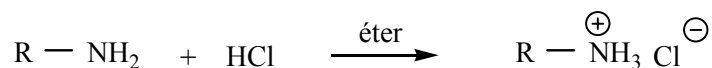
Ácido é uma substância que, quando dissolvida em água, fornece íons H^+ ;

Base é uma substância que, quando dissolvida em água, fornece íons OH^- .

Esta definição engloba grande número de substâncias, e como grande parte de nossas reações é realizada em meio aquoso, o envolvimento da água na definição não chega a constituir um inconveniente muito grave.

Problema 1.5.1. Faça uma lista de 10 substâncias que você conheça e que possam ser consideradas como ácidos, segundo a definição de Arrhenius. Faça o mesmo para 10 bases.

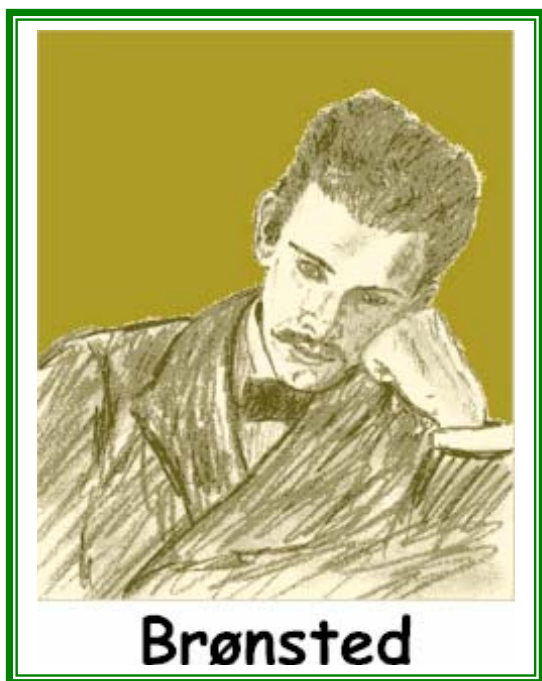
No entanto, *existe* um número razoável de reações que são realizadas em meio não aquoso. O cloreto de hidrogênio sem água é um gás que pode ser usado para fazer reações em vários solventes diferentes; digamos que você borbulhe HCl em uma solução de uma amina em éter: ocorrerá instantaneamente a reação representada no esquema 1.5.1.



Esquema 1.5.1. Reação ácido-base sem água

Problema 1.5.2. Que tipo de ruptura sofreu a ligação $H - Cl$ na reação do esquema 1.5.1 e na reação com $NaOH$?

⁸⁰ Justus von Liebig, 1803-1873, químico alemão (estudou com Gay-Lussac) que introduziu o ensino de química experimental e deu importantes contribuições ao conhecimento científico. Um dos maiores professores de química de todos os tempos, quando estudante (criança) chegou a ser rotulado de “totalmente inútil” por seu professor.



Ácidos e bases segundo Brønsted – Lowry

Em 1923 o dinamarquês Brønsted⁸¹ e o inglês Lowry⁸² formularam, trabalhando independentemente um do outro, uma mesma nova definição de ácido e base:

Ácido é uma substância (uma molécula ou um íon) capaz de ceder um próton (H^+);

Base é uma substância (uma molécula ou um íon) capaz de receber um próton (H^+).

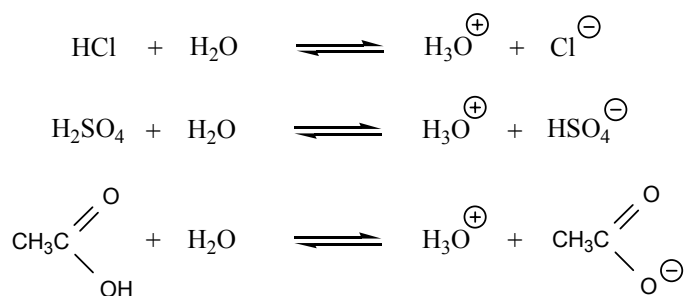
Observe que esta definição *engloba* a de Arrhenius, isto é, podemos considerar a definição de Arrhenius como *um caso particular* da definição de Brønsted-Lowry.

A reação do esquema 1.5.1 é obviamente uma reação ácido-base segundo Brønsted-Lowry; a reação de HCl (gás) com NH_3 (gás) também⁸³. Na verdade, a própria ionização que ocorre quando colocamos um ácido anidro em água pode ser considerada uma reação ácido-base; a água seria a base neste caso.

⁸¹ Johannes Nicolaus Brønsted, 1879-1947, químico dinamarquês, deu várias contribuições em eletroquímica, indicadores coloridos, termodinâmica, infravermelho de moléculas poliatômicas, etc.

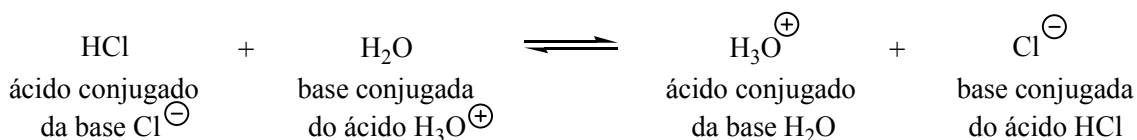
⁸² Thomas Martin Lowry, 1874-1936, químico inglês. A maior parte de seu trabalho é relacionado à atividade óptica de certos compostos. Verificou que existe uma relação entre a atividade óptica e o comprimento de onda da luz utilizada.

⁸³ Você já “viu” esta reação? Basta abrir uma garrafa de HCl concentrado perto de uma garrafa aberta de hidróxido de amônio para “ver”. Procure explicar o que ocorre.

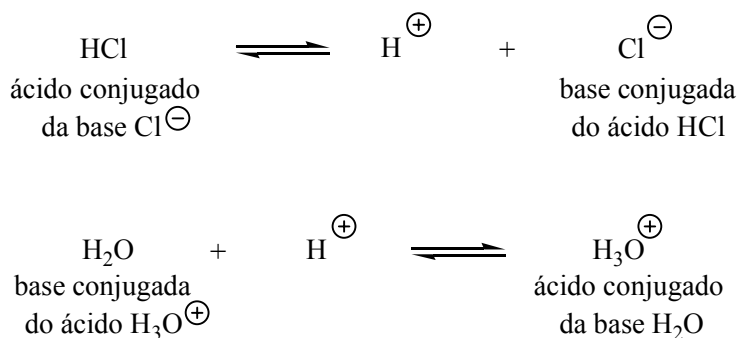
**Esquema 1.5.2. Ácidos anidros reagindo com a base H₂O****Ácido conjugado / base conjugada**

O aspecto talvez mais importante da definição de Brønsted-Lowry é que esta definição nos permite desenvolver com facilidade o conceito de ácidos e bases conjugados. Este conceito é muito útil para ajudar a compreender várias reações, como você certamente terá oportunidade de verificar.

Observe as equações do esquema 1.5.2, que estão adequadamente representadas como reações em equilíbrio (todas as reações químicas são reversíveis, está lembrado?); a reação ácido-base consiste, claramente, em transferência de um próton do ácido para a base; como a reação é reversível, pode ocorrer também da direita para a esquerda, e *essa reação reversa tem que ser também uma transferência de próton*, ou seja, é também uma reação ácido-base: a base do lado esquerdo, ao receber um próton, transformou-se em um ácido (pois agora pode ceder este próton): dizemos que este é o *ácido conjugado* da base anterior. Da mesma forma, o ácido do lado esquerdo, ao ceder um próton, transformou-se em uma base (pois agora pode receber um próton); dizemos que esta é a *base conjugada* do ácido anterior. E vice-versa. Observe o esquema 1.5.3 até compreender bem isto tudo.

**Esquema 1.5.3. Ácidos e bases conjugados**

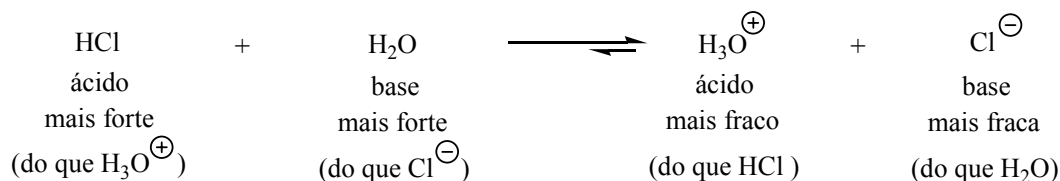
Escrevendo o equilíbrio na forma de semi-reações, talvez fique mais claro. O ácido pode ceder um próton, mas a parte que sobra pode novamente receber um próton (formando de volta o mesmo ácido); ela (a parte que sobra) é, por isso, a *base conjugada* daquele ácido. Observe bem o esquema 1.5.4 e complete o raciocínio para as bases.

**Esquema 1.5.4. Semi-reações, para maior clareza**

Força de ácidos e bases

A definição de Brønsted-Lowry nos permite ainda desenvolver um conceito diferente de força relativa de ácidos e bases⁸⁴. Ao reagir um ácido com uma base, se tivermos um equilíbrio *deslocado para a direita* (isto é, se a constante de equilíbrio $K > 1$), podemos dizer que o ácido que está à esquerda é *mais forte* do que o ácido que está à direita, e a base que está à esquerda é *mais forte* do que a base que está à direita.

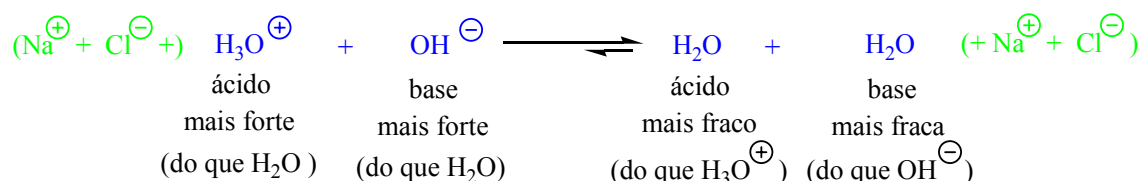
Sabemos que o HCl dissolvido em água está quase que totalmente ionizado. Dizemos que o HCl é um ácido mais forte do que o íon hidrônio (H_3O^+), e que a água é uma base mais forte do que o cloreto.



Esquema 1.5.5. Força relativa de ácidos e bases

Vamos examinar um aspecto que muitas vezes confunde o estudante: como interpretar, nos termos acima, a reação de HCl com NaOH?

Antes de tentar interpretar, precisamos identificar com muita clareza quem é o ácido e quem é a base. Essa reação é geralmente feita em solução aquosa; considerando o que foi dito acima, a solução aquosa praticamente não contém nenhum HCl, pois ele se encontra quase que totalmente ionizado; o ácido que vai reagir, portanto, é H_3O^+ (e não HCl). O hidróxido de sódio também se encontra praticamente todo ionizado; a base, então, é OH^- (e não NaOH). Teremos assim uma reação entre H_3O^+ e OH^- , com Na^+ e Cl^- posando de espectadores.



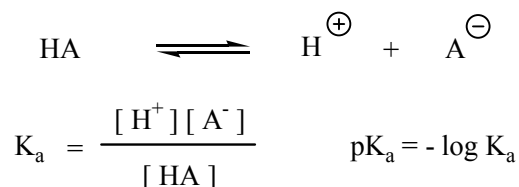
Esquema 1.5.6. Reação de HCl com NaOH

Você percebe com facilidade que a água tanto pode ser uma base (porque pode receber H^+ formando H_3O^+) como um ácido (porque pode ceder H^+ formando OH^-).

Mas a definição de Brønsted-Lowry ainda nos permite manter a idéia de julgar a força de um ácido através do pK_a , porque um ácido ainda seria, como na definição de Arrhenius, um doador de prótons. Mais ainda, combinando com o conceito de ácidos e bases conjugados, podemos julgar a força de uma base como o inverso da força de seu ácido conjugado: valores baixos de pK_a correspondem a ácidos fortes e, portanto, a bases conjugadas fracas. Uma única tabela de pK_a já nos dá valores da força dos ácidos e da força das correspondentes bases conjugadas.

Apenas para refrescar sua memória, lembre-se que K_a é a constante de equilíbrio da reação de ionização de um ácido, como mostrado no esquema 1.5.7.

⁸⁴ Naturalmente você sabe que, segundo a definição de Arrhenius, consideramos *mais fortes* os ácidos que produzem concentrações *mais altas* de H^+ quando dissolvidos em água. Da mesma forma, bases *mais fortes* seriam aquelas que produzem maiores concentrações de OH^- quando dissolvidas em água.



Esquema 1.5.7. Constante de ionização de um ácido

Pode-se medir a constante K_a através de titulações e/ou medidas de pH.

Um aspecto deste tema que tem grande importância em química orgânica diz respeito aos ácidos muito fracos. Vários compostos orgânicos podem ceder prótons a bases muito fortes (veja exemplos na tabela 1.5.1) e, portanto, podem ser considerados como ácidos muito fracos. O problema é que todos são fracos, mas alguns são muito mais fracos do que outros; torna-se, por isso, importante medir sua acidez para poder compará-los e utilizar essa informação para explicar e prever resultados experimentais de reações. Mas sendo esses ácidos muito mais fracos do que a água, não há como medir sua acidez em solução aquosa com precisão; precisamos usar solventes não-ácidos como o dimetil-sulfóxido (DMSO) (e outros), o que dificulta a comparação, pois a constante de dissociação é bem diferente conforme o solvente utilizado (afinal, você já compreendeu que o “solvente” água na verdade funciona como uma base quando dissolvemos um ácido, não? Outros solventes têm basicidade diferente e levam a outros valores de K_a). Na tabela 1.5.1 são fornecidos valores de pK_a medidos em DMSO (onde é possível medir com precisão, mas nesta tabela são dados apenas valores aproximados, porque não se referem a compostos específicos, mas sim a *tipos* de compostos) e em H_2O , para você poder comparar. Observe a considerável diferença nos valores de pK_a conforme o solvente utilizado.

Tabela 1.5.1. Ácidos orgânicos muito fracos

Ácido	pK_a (DMSO)	pK_a (H_2O)
$\text{R}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{O}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$	29 – 32	16 – 20
$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' + \text{H}^{\oplus}$	26 – 27	19 – 20
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{COOR}' \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\text{COOR}' + \text{H}^{\oplus}$	30	24,5
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$	29	25
$\text{R}-\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{R}-\text{NH}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$	44	36 – 37
$\text{R}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$	55	50

Para ampliar sua comparação, outros valores de pK_a (agora para ácidos mais fortes) foram coletados na tabela 1.5.2; como estes se referem a ácidos muito mais fortes, podem ser medidos com precisão em solução aquosa (mas, novamente, os valores da tabela são aproximados porque não se referem a compostos específicos, mas sim a tipos de compostos).

Tabela 1.5.2. Outros valores de pK_a (ácidos mais fortes)

Ácido	pK_a (H ₂ O)
$R - CO_2H \rightleftharpoons R - CO_2^{\ominus} + H^{\oplus}$	4 – 5
$Ar - OH \rightleftharpoons Ar - O^{\ominus} + H^{\oplus}$	8 – 11
$H - OH \rightleftharpoons H - O^{\ominus} + H^{\oplus}$	15,7 ⁸⁵

Ácidos e bases segundo Lewis

Em 1938, Lewis (o mesmo das estruturas de Lewis) propôs uma definição mais ampla de ácidos e bases, para incluir compostos que não teriam essa classificação pelas definições de Arrhenius ou de Brønsted-Lowry⁸⁶:

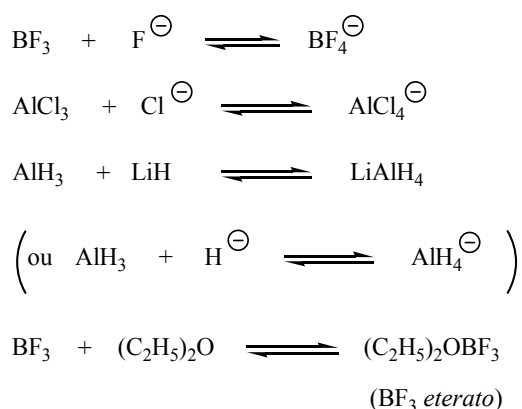
Ácido é uma substância cuja molécula pode receber um par de elétrons (previamente um par de elétrons não compartilhados pertencente a uma base) para formar uma ligação covalente;

Base é uma substância cuja molécula pode doar um par de elétrons a uma molécula de ácido para formar uma ligação covalente.

É claro que, de acordo com essa definição, H^+ é um ácido, pois H^+ pode receber um par de elétrons (por exemplo, do oxigênio da água, para formar H_3O^+). Por extensão, qualquer substância que possa fornecer H^+ é também um ácido.

A parte da definição que se refere às bases, na verdade acaba não sendo diferente da definição de Brønsted-Lowry, pois as substâncias capazes de receber um próton só podem fazê-lo porque têm um par de elétrons para se ligarem ao H^+ .

Já a parte que se refere aos ácidos é bem mais ampla, pois além do H^+ , qualquer substância que tenha um orbital vazio em nível de energia apropriado para receber um par de elétrons e formar uma ligação covalente, seria também um ácido. Isto inclui compostos como BF_3 , $AlCl_3$, AlH_3 , $FeCl_3$, $NbCl_5$, etc. Uns poucos exemplos de reações ácido-base de acordo com esta definição estão mostrados no esquema 1.5.8.



Esquema 1.5.8. Reações ácido-base segundo Lewis

⁸⁵ Você se lembra como calcular o pK_a da água? Dê uma olhada no capítulo anterior (efeito indutivo).

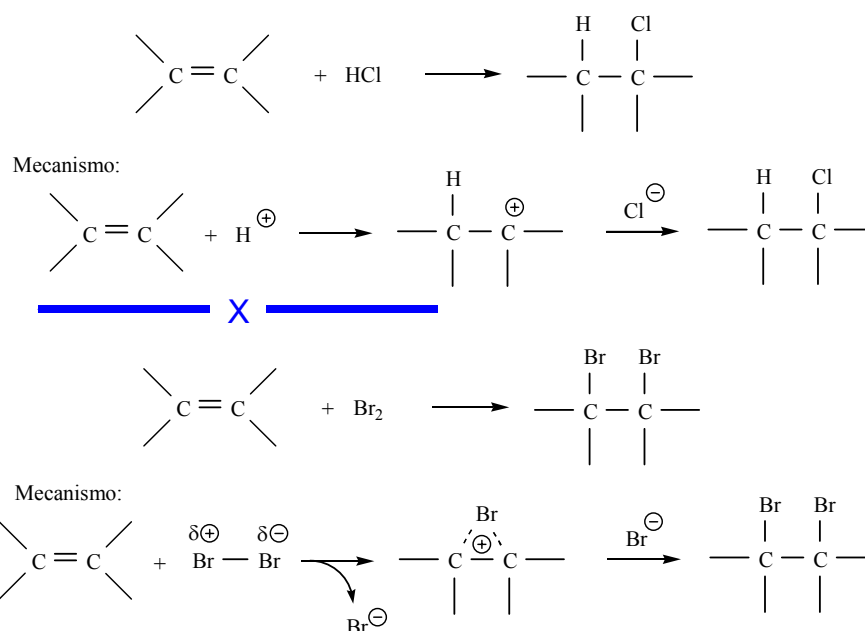
⁸⁶ Observe que, desde Arrhenius, sempre foi assim: as novas definições **não substituem** as anteriores, elas **ampliam** seu significado, englobando novos casos. As definições anteriores continuam válidas, mas passam a ser casos particulares das novas definições.

Os compostos que podem ser considerados ácidos de acordo com a definição de Lewis, mas não pelas definições anteriores, são normalmente chamados de *ácidos de Lewis*.

Amplitude da definição de Lewis

A definição de Lewis para as reações ácido-base é muito ampla. Engloba praticamente todas as reações que não sejam radiculares ou pericíclicas⁸⁷, pois sempre que um par de elétrons é doado por uma substância para fazer uma ligação com outra, podemos dizer que aquela que doa o par de elétrons é uma base e aquela que recebe é um ácido.

Muitas reações orgânicas envolvem várias transformações em sequência, e quando olhamos para a reação global (reagentes de um lado e produtos finais de outro) elas não nos parecem reações ácido-base. Mas se observarmos o *mecanismo* detalhadamente, com todos os passos, a coisa muda de figura, e podemos identificar várias reações ácido-base. Veja os exemplos do esquema 1.5.9.



Esquema 1.5.9. Reações com etapas do tipo reação ácido-base

Uma definição que engloba um grande número de casos tem, sem dúvida, as suas vantagens: podemos compreender um grande número de reações com base nos mesmos poucos princípios. Mas tem também umas poucas desvantagens: a definição de Lewis ficou tão ampla que engloba quase todas as reações que envolvam formação ou ruptura de ligações heteroliticamente; sob vários aspectos, é apenas um outro nome para esta classe de reações.

Mas as vantagens superam em muito as desvantagens, e você achará muito útil conhecer a teoria de Lewis sobre ácidos e bases.

⁸⁷ Reações pericíclicas são reações em que os elétrons se movem em um ciclo para formar e quebrar várias ligações simultaneamente (não há formação de cargas nem de radicais). Veremos esse tipo de reação mais tarde, mas se você quiser já ver um exemplo, dê uma olhadinha no esquema 1.4.8.

Força dos ácidos de Lewis

Há um número muito pequeno de medidas quantitativas da força dos ácidos de Lewis, comparado ao número de medidas de força dos ácidos de Brønsted-Lowry.

A razão para isto é simples: é que a força dos ácidos de Lewis *depende da natureza da base*. Assim não se pode fazer tabelas simples de força de ácidos como as tabelas de pK_a . A perspectiva de conseguir resultados que podem não ser úteis devido à natureza complexa do problema normalmente desencoraja os pesquisadores de se esforçarem neste sentido. Não há (ou ainda não foi encontrada) maneira simples de definir a força de um ácido de Lewis como existe para os ácidos protônicos.

“Qualitativamente” (uma estranha expressão que, na realidade, significa “*quantitativamente, mas de uma forma especial, comparativa, sem números, e apenas aproximada*”; aplica-se a situações como a estabilidade dos carbocátions ou dos radicais, que você já viu: não são fornecidos números para traduzir a estabilidade, mas apenas se diz que este é maior ou menor do que aquele, ou aproximadamente igual, etc.) alguns ácidos de Lewis de fórmula MX_n são ordenados na seguinte seqüência:

Força do ácido de Lewis:



X = halogênio ou outro grupo inorgânico

Naturalmente, esta seqüência serve apenas para dar uma idéia superficial da coisa toda. Além de não ser muito precisa, há vários ácidos de Lewis, tanto mais fortes como mais fracos, que não estão incluídos aí.

Problema 1.5.3. Um carbocátion pode ser considerado um ácido de Lewis?

Problema 1.5.4. Qual é a hibridização do boro nos haletos BX_3 ? E nos ânions BX_4^- ?

Problema 1.5.5. Faça um esboço dos orbitais da camada de valência para $F_3B - NH_3^+$.

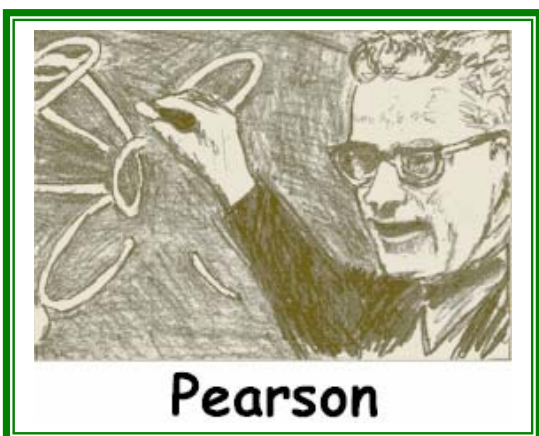
Ácidos e bases moles e duros (HSAB)

Se compararmos dois ácidos de Lewis X e Y pela sua reatividade com uma mesma base B_1 , podemos verificar que X é mais reativo do que Y (é grande a tentação de concluir que X é *mais forte* do que Y, não é?);

testando os mesmos dois ácidos com outra base, B_2 , é possível que verifiquemos que, agora, Y é mais reativo do que X. Como fica essa história?

Foi para colocar um pouco de ordem nesses dados caóticos que Pearson⁸⁸, em 1963, saiu-se com a teoria dos ácidos e bases moles e duros (*hard and soft acids and bases*, em inglês; é também muito usada a abreviatura HSAB).

Segundo essa teoria, tanto os



⁸⁸ Ralph G. Pearson, então professor de química inorgânica da Northwestern University (EUA).

ácidos como as bases podem ser classificados em duas categorias, *moles* e *duros*. A idéia central disto tudo é a seguinte:

Ácidos duros *preferem* ligar-se a bases duras;
Ácidos moles *preferem* ligar-se a bases moles.

No entanto, não se deve interpretar isso além do que realmente está afirmado. Não se deve concluir que ácidos duros não podem reagir com bases moles, nem que ácidos moles não dão complexos estáveis com bases duras: estas conclusões estariam **completamente erradas**, não correspondem à realidade.

Um outro ponto de grande importância que deve ficar muito claro para você é que:

As qualidades *dureza* e *moleza* dos ácidos e bases são qualidades completamente diferentes da *força* dos ácidos e bases.

Trata-se de *outra* propriedade, totalmente independente. Um ácido pode ser duro e forte, ou duro e fraco, ou mole e forte, ou mole e fraco. O mesmo ocorre para as bases. Não confunda esses dois conceitos.

Para classificar os ácidos e bases em duros e moles, usam-se os seguintes critérios:

Base mole. O átomo doador tem baixa eletronegatividade, alta polarizabilidade, e é fácil de oxidar. Os elétrons de valência *não* estão presos ao átomo doador com muita firmeza.

Base dura. O átomo doador tem características opostas: alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e é difícil de oxidar. Os elétrons de valência estão firmemente presos ao átomo doador.

Ácido mole. O átomo aceptor é grande, tem baixa (ou nula) carga positiva, baixa eletronegatividade e alta polarizabilidade.

Ácido duro. O átomo aceptor tem características opostas às do ácido mole.

Problema 1.5.6. Nos critérios acima para classificar ácidos moles ou duros está incluída uma consideração sobre o *tamanho* do átomo, mas nos critérios das bases essa propriedade não está mencionada. Você acha que as outras propriedades permitem qualquer conclusão (mesmo aproximada, se for o caso) sobre o tamanho dos átomos?

Há dois aspectos sobre essa classificação que não vamos abordar, por estar fora de nossos objetivos, mas vamos mencionar para que você esteja informado e possa procurar maiores detalhes se estiver interessado: (1) há uma definição *quantitativa*, que traduz moleza e dureza em números; (2) existem teorias para explicar as preferências (ácido mole prefere base mole e ácido duro prefere base dura) em termos de orbitais moleculares, comparando HOMO e LUMO.

A tabela 1.5.3 apresenta vários exemplos para você comparar. Note que existem vários casos intermediários.

Tabela 1.5.3. Ácidos e bases moles e duros

	Duros	Intermediários	Moles
	↓	↓	↓
Ácidos	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Mg^{2+} , Ca^{2+} Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} BF_3 , $B(OR)_3$ $AlMe_3$, $AlCl_3$, AlH_3 SO_3 RCO^+ , CO_2	Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ru^{2+} Sb^{2+} , Bi^{2+} SO_2 BMe_3 NO^+ R_3C^+ , $C_6H_5^+$	M^0 , Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} BH_3 I_2 , Br_2 carbenos
	↓	↓	↓
Bases	H_2O , OH^- , F^- AcO^- , SO_4^{2-} , Cl^- CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- NH_3 , RNH_2 ROH , R_2O , RO^-	$ArNH_2$, C_5H_5N N_3^- , Br^- NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , RSH , RS^- I^- SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ R_3P , $(RO)_3P$ CN^- , RNC , CO C_2H_4 , C_6H_6 H^- , R^-

Problema 1.5.7. Onde, na tabela 1.5.3, estão situados os ácidos e bases em que o *carbono* é o elemento que vai fazer a ligação?

Nucleófilos e eletrófilos

Em química orgânica é comum o uso destes termos para designar a natureza de um **reagente**. Cabe aqui discutir um pouco o significado dos termos *reagente* e *substrato*.

Genericamente, *reagente* é qualquer uma das substâncias que *reagem* entre si para formar os *produtos* da reação. É comum, entretanto, quando duas substâncias reagem entre si, designar uma delas como *reagente* e a outra como *substrato*. Isto pode, à primeira vista, parecer uma atitude insensata, já que ambas as substâncias são necessárias para que ocorra a reação; mas essa designação apresenta grande vantagem porque facilita a organização e a transmissão de idéias sobre as reações. Considere, por exemplo, a seguinte frase: “Quando a estrutura do substrato propicia maior acidez deste centro, podemos usar uma base mais fraca como reagente; assim evitamos que o reagente ataque outros centros ácidos do substrato, melhorando a seletividade da reação”. É bem mais complicado transmitir idéias como esta sem chamar uma das substâncias de *reagente* e a outra de *substrato*.

O substrato, em química orgânica, é sempre um composto que contém carbono; se o outro não contiver carbono, não há dúvida: é o reagente. Quando ambos contêm carbono, mas a ligação formada (ou quebrada) na reação é entre carbono e um outro elemento, também não há dúvida: substrato é aquele que forneceu o carbono para a ligação (formada ou quebrada). No caso da ligação entre dois carbonos, é necessário ser arbitrário. Mas há muitos critérios admitidos implicitamente (por exemplo, *substrato* seria o composto em que estamos fixando nossa atenção), e sua intuição certamente o ajudará a perceber a intenção de quem designa esta ou aquela substância como reagente ou substrato.

Mas, voltando às nossas definições:

Nucleófilo é um reagente que fornece um par de elétrons para a formação de uma ligação covalente.

Eletrófilo é um reagente que recebe um par de elétrons para a formação de uma ligação covalente.

Em quê, exatamente, essas definições diferem das definições de Lewis para ácidos e bases? Aparentemente, *nucleófilo* é a mesma coisa que *base*, e *eletrófilo* é o mesmo que *ácido*.

De fato, em princípio seria a mesma coisa, mas há uma diferença importante: as definições de Lewis são relativas a *qualquer* reação, e aqui estamos falando de **reagentes que devem formar ligações com carbono!**

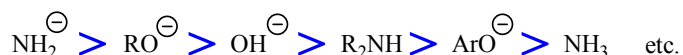
Quando discutimos nucleófilos e eletrófilos, estamos invariavelmente falando de reações que envolvem o elemento *carbono* na formação da ligação. Essa restrição leva a consideráveis mudanças na interpretação e nas conclusões. Por exemplo, uma substância pode ser uma base forte (porque reage facilmente com a maioria dos ácidos), sendo ao mesmo tempo um mau nucleófilo (porque reage mal para formar ligações com carbono). Todas as possibilidades de contradições que você puder imaginar neste contexto existem realmente.

Considere agora um aspecto interessante: o carbono como ácido (um carbocátion) está entre os ácidos intermediários (nem duro, nem mole) e como base está decididamente entre as bases moles. Assim, você vê que o átomo de carbono apresenta tendência à moleza: como resultado, os melhores nucleófilos são geralmente bases moles, e os melhores eletrófilos são geralmente ácidos moles. **Mas não tome isto ao pé da letra**, pois há exceções muito importantes. Por exemplo, OH^- , NH_3 , RNH_2 , RO^- são nucleófilos bastante bons, apesar de serem bases duras.

Mas os melhores nucleófilos são mesmo as bases moles. Podemos dar as seguintes regras para julgar a nucleofilicidade:

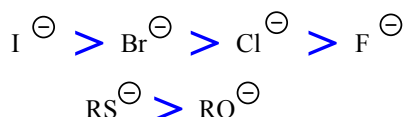
1. Comparando nucleófilos em que o átomo atacante está na mesma linha da tabela periódica, a nucleofilicidade segue aproximadamente a mesma ordem da basicidade:

Nucleofilicidade:



2. Comparando nucleófilos em que o átomo atacante está na mesma coluna da tabela periódica, a nucleofilicidade varia inversamente com relação à basicidade: a basicidade diminui para elementos mais abaixo, enquanto a nucleofilicidade aumenta:

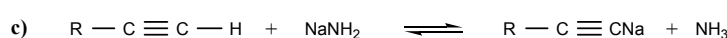
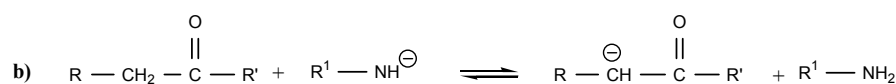
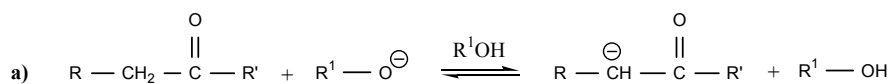
Nucleofilicidade:



Você só vai conseguir fixar bem essas informações depois de examinarmos aplicações em reações, com vários exemplos. Por enquanto, você deve se concentrar mais em compreender os princípios envolvidos.

Problemas

1. É possível preparar soluções do gás HCl em benzeno (C₆H₆). Você acha que a solução resultante é um ácido mais forte ou mais fraco do que uma solução de HCl em água, de mesma concentração?
2. O iodo, I₂, é muito pouco solúvel em água, mas é bem solúvel em solução aquosa de iodeto de potássio, formando uma solução de cor castanha. O ânion presente nesta solução é I₃⁻. Escreva a equação para esta transformação química e identifique o ácido e a base de Lewis.
3. Decida se cada um dos equilíbrios abaixo deve estar deslocado mais para a direita ou mais para a esquerda.



Observação: a reação (a) é feita comumente em solução no álcool R¹OH, que corresponde a R¹O⁻; nestas circunstâncias o solvente é semelhante à água. Use os valores de pK_a (da tabela 1.5.1) correspondentes à água.

4. A amônia líquida, NH₃ líquida, tem ponto de ebulição de -33 °C, e tem várias propriedades semelhantes às propriedades da água. Entre estas, podemos mencionar sua capacidade de reagir como ácido ou como base de Brønsted-Lowry. Escreva equações químicas para estas reações.
5. Escreva as equações detalhadas do esquema 1.5.9 em etapas separadas e identifique os ácidos e as bases de cada etapa. Escreva novamente as equações e identifique, para cada etapa, qual substância seria o substrato e qual seria o reagente; classifique os **reagentes** como nucleófilo ou eletrófilo.
6. Examine as reações do esquema 1.4.3 (capítulo anterior), lembrando que cada reação seria um equilíbrio (sempre ocorrendo para a direita e para a esquerda); separe as reações que podem ser consideradas como reações ácido-base, e identifique o ácido e a base de cada uma.



Capítulo 1.6

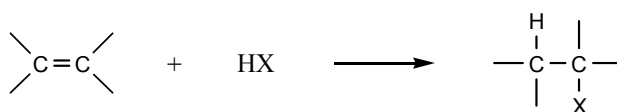
Noções Básicas Sobre Mecanismos de Reações

“Mecanismos de reações” é um tópico extenso que estudaremos com maiores detalhes mais adiante. Neste pequeno capítulo especial veremos apenas alguns aspectos essenciais para a compreensão das reações que estudaremos nos próximos capítulos. Você não deve se preocupar em estudar este capítulo, decorando seu conteúdo; será bem mais produtivo consultá-lo quando você perceber que precisa saber alguma coisa daqui para compreender o texto de alguma parte adiante.

O que chamamos de reação orgânica geralmente consiste em submeter um substrato orgânico a determinadas condições em que ocorre alguma modificação da estrutura molecular do substrato; as “condições” a que nos referimos podem ou não incluir reagentes inorgânicos, reagentes orgânicos, solventes, aquecimento, etc.

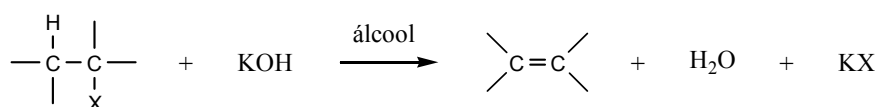
Podemos classificar as reações conforme o tipo de modificação estrutural que ocorre no substrato:

- **Reações de adição:** ocorre adição de algum reagente ou parte dele ao substrato orgânico. Naturalmente, para sofrer adição o substrato tinha que ser originalmente insaturado.



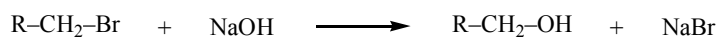
Esquema 1.6.1. Adição de HX

- **Reações de eliminação:** o contrário das reações de adição. Na eliminação, parte da molécula do substrato é removida de sua estrutura molecular e passa a constituir outras substâncias.



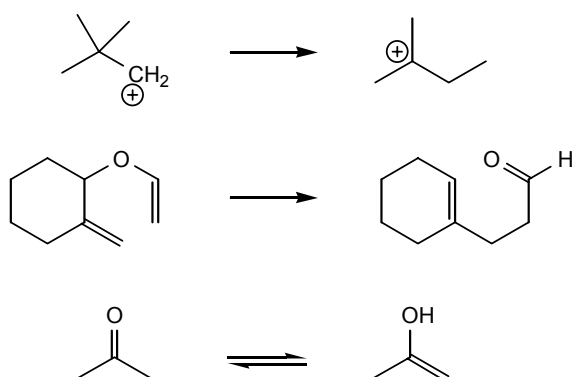
Esquema 1.6.2. Eliminação de HX

- **Reações de substituição:** um átomo ou grupo de átomos da molécula do substrato é substituído por outro átomo ou grupo de átomos.



Esquema 1.6.3. Substituição de Br por OH

- **Rearranjos:** nos rearranjos, nada sai e nada entra na molécula do substrato; a modificação que ocorre é interna, alterando-se a relação entre as partes da molécula (um átomo ou grupo de átomos desliga-se de um carbono para ligar-se a outro, uma ligação múltipla migra para outra posição, etc.).

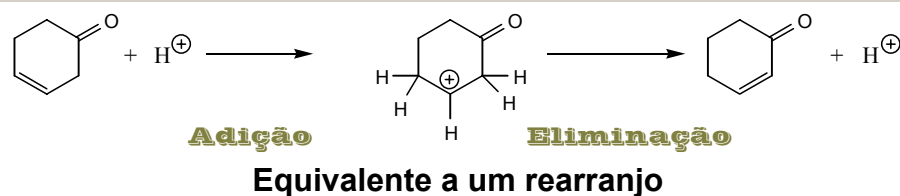
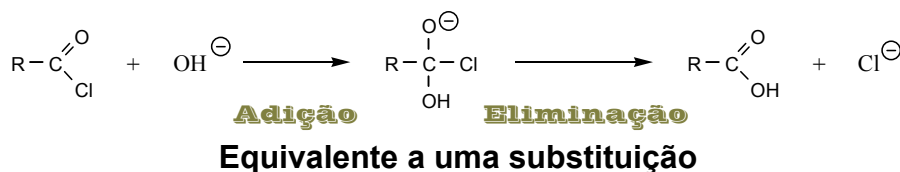


Esquema 1.6.4. Rearranjos diversos

Como você já deve ter antecipado, é muito comum que uma determinada reação ocorra em várias etapas; as várias etapas e a reação global podem ou não pertencer à mesma classe. Apesar de existirem poucos tipos básicos, a variedade de tipos de reação é muito maior, por essas possibilidades de combinações dos tipos básicos.

Por exemplo, uma *adição* seguida de *eliminação* pode (conforme o que é adicionado e o que é eliminado) equivaler a uma substituição, a um rearranjo, ou a nenhum dos dois.

Reações de adição seguida de eliminação



Esquema 1.6.5. Algumas combinações adição + eliminação

O mesmo pode acontecer com qualquer combinação de tipos básicos. Se agora nos lembrarmos que as reações podem ter não apenas duas, mas também 3, 4, ... etapas, percebemos que há um número muito elevado de tipos de reação.

Não vale a pena ficar tentando imaginar todas as possibilidades. O que devemos fazer é manter a mente aberta para compreendermos cada caso que quisermos estudar considerando apenas os tipos básicos.

As *reações radiculares* têm características próprias e são melhor estudadas em outro contexto. No texto que se segue, *você deve compreender bem que estaremos falando apenas de reações iônicas*, envolvendo heterólise e heterogênese.

Reações de substituição

Classificamos as reações de substituição em dois tipos, conforme a natureza do reagente que ataca o substrato:

- **Substituição nucleofílica:** o reagente (o grupo que vai *substituir* algum outro grupo na molécula do substrato) é um *nucleófilo*.
- **Substituição eletrofílica:** o reagente (o grupo que vai *substituir* algum outro grupo na molécula do substrato) é um *eletrófilo*.

Além disso o substrato, conforme sua estrutura, pode se comportar de forma muito diferente diante do reagente. Assim é conveniente também classificar as reações de substituição, de acordo com a estrutura do substrato, em:

- **Substituição alifática**, que se divide em substituição em carbono sp^3 e substituição em carbono sp^2 .
- **Substituição aromática**.

Fazendo todas as combinações possíveis, ficaríamos com quatro possibilidades; **duas** destas, porém, têm importância muito maior:

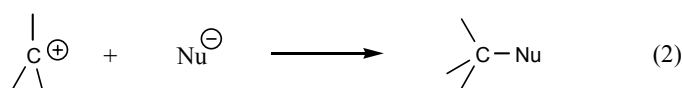
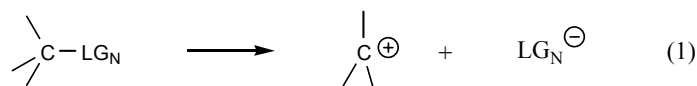
- **Substituição nucleofílica alifática** (em carbono sp^3 e em carbono sp^2).
- **Substituição eletrofílica aromática**.

A substituição eletrofílica alifática é relativamente rara, e a substituição nucleofílica aromática só ocorre com determinados substratos (ou reagentes) muito reativos; não examinaremos este tipo de reação por enquanto.

Substituição nucleofílica alifática

Um carbono sp^3 já com quatro substituintes não tem como sofrer adições; a substituição só pode ocorrer de duas maneiras diferentes, que chamaremos S_N1 e S_N2 , por razões que ficarão logo claras.

Substituição nucleofílica unimolecular, S_N1 . Aqui ocorre primeiro o desligamento de um dos substituintes do carbono sp^3 , e depois se liga o novo substituinte.



Esquema 1.6.6. Reação S_N1

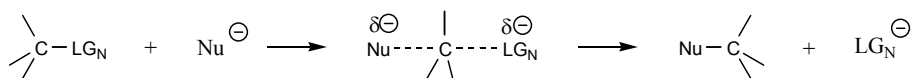
A reação ocorre em duas etapas. A primeira é bem mais lenta e, por isso, determina a velocidade da reação; temos assim uma reação global em que, na etapa determinante da velocidade, há apenas **uma** molécula participando (a molécula original, antes da substituição): é por isso que se diz que esta reação é **unimolecular**, e daí vem o símbolo S_N1 .

Como apenas o material de partida participa da etapa determinante, a velocidade da reação é função apenas da concentração do material de partida. A cinética é de primeira ordem.

Observe bem que na etapa determinante da velocidade ocorre **alívio de tensão estérica**, pois o carbono que estava antes ligado a quatro substituintes passa a estar ligado a apenas três.



Substituição nucleofílica bimolecular, S_N2. Neste caso o nucleófilo ataca o carbono sp³ e já começa a ligar-se *ao mesmo tempo* em que o grupo-que-sai (leaving group, LG_N) está se desligando.



Esquema 1.6.7. Reação S_N2

A reação ocorre em uma única etapa, e a velocidade de reação depende tanto da concentração do material de partida como da concentração do nucleófilo, sendo portanto de segunda ordem. Como há *duas* moléculas participando, a reação é dita **bimolecular**, e daí o símbolo S_N2.

Observe bem que, ao contrário do que ocorre na reação S_N1, aqui *a tensão estérica aumenta* durante a reação, pois o estado de transição tem cinco grupos substituintes em volta do carbono.

E qual é então o mecanismo que vai operar em uma determinada reação? Infelizmente não há resposta simples para esta pergunta. O mecanismo de uma substituição nucleofílica alifática é determinado pelo peso relativo de um **conjunto** de fatores, entre os quais se incluem:

- Estabilidade do carbocátion da S_N1;
- Congestionamento estérico em torno do carbono onde se dará a substituição;
- Eficiência do grupo-que-sai;
- Força do nucleófilo;
- Influências do meio reacional.

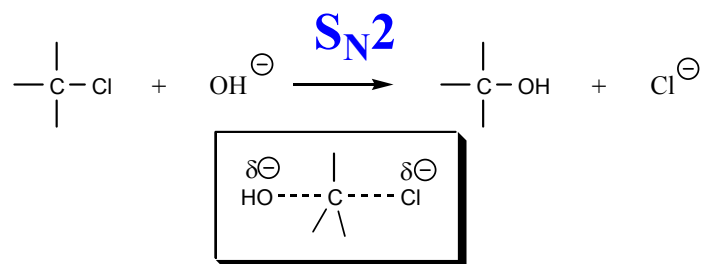
Como você verá logo a seguir, não é difícil compreender como cada um desses fatores pode influir na determinação do mecanismo que irá operar; o difícil (freqüentemente impossível) é prever com certeza **qual** será o mecanismo de uma determinada reação, dado um certo conjunto de fatores.

A influência da **estabilidade do carbocátion** é bem evidente: carbocátions mais estáveis tendem a favorecer reação S_N1 em detrimento de S_N2 (lembrar que carbocátions mais estáveis também se formam mais facilmente).

Também o **congestionamento estérico** é bem fácil de compreender: **maior** congestionamento estérico em torno do centro onde ocorrerá a substituição **favorece** S_N1 (pois aqui ocorre alívio do congestionamento durante a etapa determinante da velocidade) e **desfavorece** S_N2 (pois na S_N2 ocorre aumento da tensão estérica durante a reação).

Os fatores (a) e (b) freqüentemente se combinam em reforço mútuo, porque os carbocátions mais substituídos (e, portanto, com maior congestionamento estérico) são normalmente mais estáveis.

Isto leva a um resultado final curioso e muito importante para compreender vários aspectos da química orgânica: a velocidade das reações S_N2 **decrece** conforme se aumenta o número de substituintes no carbono onde ocorrerá a substituição.

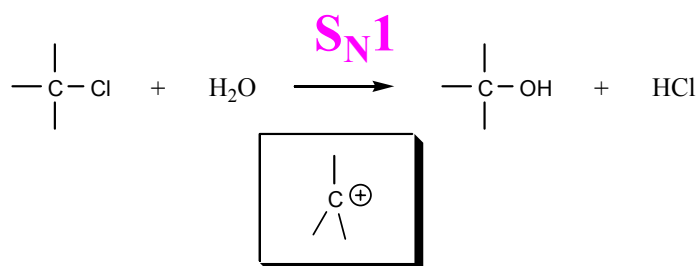
**VELOCIDADE RELATIVA:**

Metílico > Primário > Secundário > Terciário

Esquema 1.6.8. Velocidade relativa em reações S_N2

Este decréscimo se deve ao aumento do congestionamento estérico quando se vai do metílico para o terciário.

As reações S_N1 apresentam comportamento oposto: sua velocidade aumenta ao ir do metílico para o terciário, devido à maior estabilidade dos carbocátions mais substituídos.

**VELOCIDADE RELATIVA:**

Metílico < Primário < Secundário < Terciário

Esquema 1.6.9. Velocidade relativa em reações S_N1

O gráfico da figura 1.6.1. foi feito com valores experimentais médios, considerando diferentes reações de substituição; sua intenção é ilustrativa: por este gráfico você pode perceber com facilidade o que é possivelmente a conclusão mais importante deste assunto: substratos metílicos e primários tendem a sofrer substituição nucleofílica pelo mecanismo S_N2, e são péssimos substratos para substituição nucleofílica S_N1; substratos secundários e terciários, por outro lado, reagem bem em substituições nucleofílicas S_N1 mas são péssimos substratos para reação S_N2.

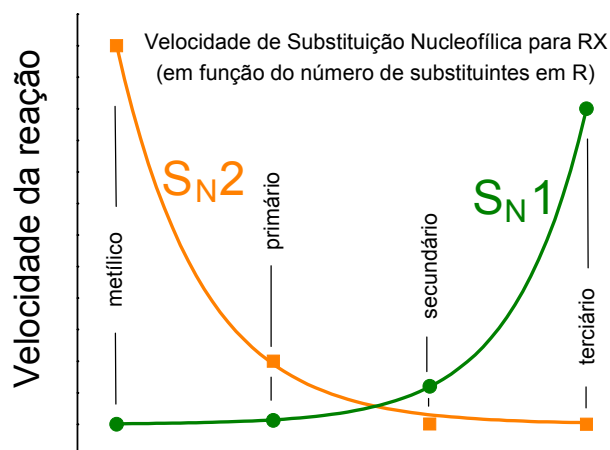


Figura 1.6.1. Reações de substituição

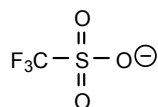
É absolutamente natural que você se pergunte, neste ponto, como é que foram medidas essas velocidades, especialmente pontos como: como é possível fazer um haleto terciário reagir pelo mecanismo S_N2 (para poder medir a velocidade que aparece no gráfico)? Como é possível fazer um haleto metílico reagir pelo mecanismo S_N1 ?

É aí que entram os outros fatores. Pense, por exemplo, na reação S_N1 : é necessário que ocorra ruptura heterolítica da ligação entre o carbono e o grupo-que-sai, formando um carbocátion; é claro que quanto menor for a energia de dissociação heterolítica da ligação, mais fácil será a reação. Podemos, portanto, escolher substratos que tenham grupos-que-saem com energia de dissociação heterolítica bem baixa, e assim facilitaremos a reação pelo mecanismo S_N1 .⁸⁹ Podemos ordenar os grupos-que-saem mais comuns da seguinte forma:

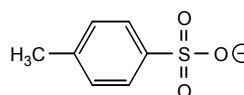
Tabela 1.6.1. Eficiência de grupos-que-saem

Eficiência	Grupo
Altíssima	TfO^- (a)
Muito alta	TsO^- (b), NH_3
Bem alta	I^- , H_2O
Alta	Br^-
Boa	Cl^-
Baixa	F^-
Muito baixa	HO^- , H_2N^- , RO^-

(a) TfO^- = Triflato, ou Trifluorometano-sulfonato:



(b) TsO^- = Tosilato, ou *p*-Tolueno-sulfonato:



⁸⁹ O grupo-que sai nessas reações é uma base; podemos também avaliar a eficiência do grupo-que-sai pela sua basicidade, ou pela força de seu ácido conjugado. Quanto mais básico for o grupo-que-sai, menor é sua tendência para sair.

Mas isso apenas não basta. Um carbocátion é sempre uma entidade bem instável, e para facilitar bem a sua formação, precisamos utilizar um meio fortemente polar, capaz de solvatar os íons formados na ruptura da ligação.

Utilizando um meio reacional não polar, estamos praticamente proibindo a ocorrência de uma reação S_N1 .

Estude e procure compreender o resumo abaixo, escrito em forma de tabela.

Tabela 1.6.2. Fatores que podem favorecer S_N1 ou S_N2

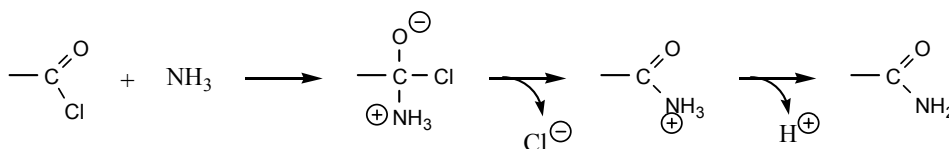
Favorecem S_N1	Favorecem S_N2
— Meio altamente polar	— Meio pouco polar
— Grupo-que-sai muito eficiente	— Grupo-que-sai de eficiência média
— Nucleófilos fracos e/ou diluídos	— Nucleófilos fortes e/ou concentrados
— C-X terciário (secundário)	— C-X metílico, primário

Se fizermos, portanto, a reação de um brometo de alquilo com alta concentração de iodeto de lítio em éter etílico, estaremos praticamente forçando a reação a ocorrer pelo mecanismo S_N2 . Um brometo terciário pode até não reagir, mas não fará S_N1 porque o carbocátion (e, como ele, o estado de transição) seria muito pouco estabilizado neste meio.

Por outro lado, se fizermos a reação de triflatos de alquilo em solução em água e ácido fórmico ou acético, estaremos praticamente forçando a reação a ocorrer pelo mecanismo S_N1 . Um meio sem nucleófilos fortes⁹⁰ e altamente polar tem naturalmente este efeito, além da facilidade com que o triflato sofre ruptura heterolítica.



Quando o carbono onde vai ocorrer a substituição é sp^2 , o mecanismo que geralmente opera é bem diferente: ocorre adição seguida de eliminação.



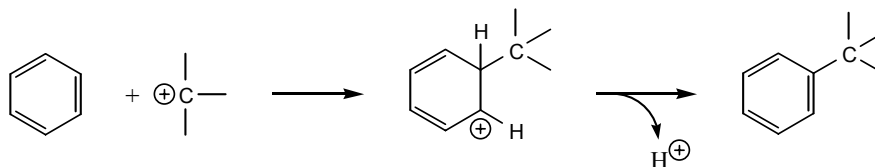
Esquema 1.6.10. Substituição em carbono sp^2

Não discutiremos aqui as variações possíveis para este tipo de mecanismo.

⁹⁰ Já discutimos essa história de nucleófilos fortes e fracos no final do capítulo sobre ácidos e bases (1.5). Está lembrado?

Substituição eletrofílica aromática

Ao nível em que pretendemos manter este capítulo, pouco há a dizer sobre a substituição eletrofílica aromática. Trata-se de uma reação de adição seguida de eliminação.



Esquema 1.6.11. Substituição eletrofílica aromática

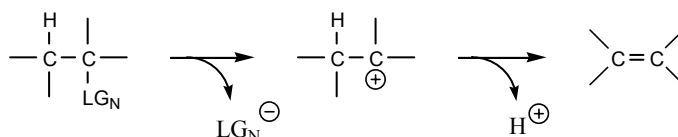
Tanto a velocidade da reação como a *orientação* são fortemente dependentes de substituintes que já existam no anel aromático. Parte disso será visto no capítulo sobre compostos aromáticos.

Reações de eliminação

Essas reações são, de certa forma, aparentadas com as reações de substituição, pois podem ocorrer no mesmo meio reacional, competindo umas com as outras.

Há dois mecanismos mais importantes, sendo que um terceiro mecanismo, denominado E1cb, será deixado de lado por enquanto.

Eliminação unimolecular, E1. Como na reação S_N1 , esta começa pela formação do carbocátion, que é a etapa lenta (determinante da velocidade). O carbocátion agora, ao invés de aceitar um nucleófilo como na S_N1 , prefere perder H^+ , formando um composto insaturado.

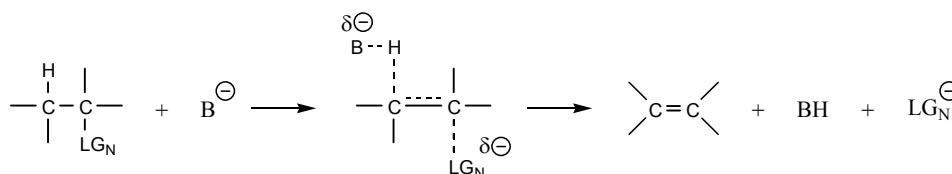


Esquema 1.6.12. Eliminação E1

Pelo mecanismo é evidente que muitos fatores que favorecem S_N1 também favorecem E1, pois ambas têm exatamente *a mesma* etapa determinante da velocidade. Depois de formado o carbocátion, porém, se o meio tiver um bom **nucleófilo**, será favorecida a reação S_N1 ; se contiver uma boa **base** (não nucleofílica), favorecerá a reação E1.



Eliminação bimolecular E2. Esta reação envolve duas moléculas em uma única etapa, a base e o substrato. A velocidade depende das duas concentrações.



Esquema 1.6.13. Eliminação E2

Evidentemente, altas concentrações de bases fortes favorecem eliminação E2 (e não E1), mas altas concentrações de nucleófilos fortes que não sejam muito básicos favorecem S_N2 (e não E2).

Encerramento

Como você pode perceber, reações S_N1, S_N2, E1 e E2 competem todas umas com as outras, apresentando um quadro que a esta altura certamente lhe parece muito confuso e até indecifrável. E há ainda aspectos de que nem falamos, como a estereoquímica.

Por isso vamos reforçar: não se preocupe em memorizar ou mesmo compreender todos os aspectos deste capítulo; use-o como fonte de referência, da mesma forma como você usa um dicionário.

Preocupe-se agora em aprender sobre as funções e as reações orgânicas como são apresentadas nos próximos capítulos. Mais tarde, após este necessário embasamento, voltaremos a estudar os mecanismos, e você verá que os pontos que agora lhe parecem obscuros se tornarão muito claros.



Parte 2
Funções e Reações Orgânicas – Breve Visão

Capítulo 2.1

Funções Orgânicas – Grupo Funcional

Na seção que se inicia com este capítulo vamos fazer um mapeamento geral das funções e das reações orgânicas, que servirá de base para guiá-lo nas partes seguintes deste curso. Para poder ver um grande número de funções e reações em pouco espaço, teremos que ser obrigatoriamente breves; não se engane, porém, com o significado disto: seremos breves, mas *todas* as informações passadas aqui são de *grande importância*. Não é realmente possível compreender os aspectos mais sofisticados da química orgânica, que veremos mais tarde, se você não se lembrar do conteúdo desta seção.

Separamos os compostos orgânicos em grupos, ou *funções*, para ajudar a compreensão e a fixação, na memória, das propriedades físicas e químicas dessas substâncias. Cada uma das substâncias que pertencem a um mesmo grupo tem um conjunto de propriedades que são *semelhantes* às propriedades de outro membro do grupo, e são diferentes das propriedades das substâncias que não pertencem ao grupo. É por isso que essa organização facilita a compreensão e a memorização, mas é preciso ter sempre presente, no pensamento, que *não existem duas substâncias iguais* (afinal, se fossem iguais em todas as suas propriedades, por quê você estaria dizendo que são *duas* substâncias, e não uma só?); todas as substâncias apresentam algumas propriedades distintas. Quando se tenta reunir as substâncias em grupos, é comum que haja algumas propriedades compartilhadas por uma boa parte dos membros do grupo, mas em geral há sempre muitas exceções para cada propriedade. É preciso muito esforço e muita habilidade para lidar com essas exceções de forma produtiva.

Verifica-se, *experimentalmente*, que boa parte das propriedades de uma substância pode ser atribuída à presença ou ausência, em sua molécula, de um determinado *grupo funcional*: um pequeno grupo, constituído de determinados átomos ligados de determinada maneira. Por exemplo, substâncias constituídas apenas por carbono e hidrogênio têm acidez muito baixa; se, porém, substituirmos um dos hidrogênios por um grupo -OH , a acidez aumenta consideravelmente. Poderíamos então definir o grupo -OH como um grupo funcional, e dizer que todos os compostos contendo -OH pertencem a uma mesma categoria. Mas há uma complicação: se o grupo -OH estiver preso a um anel aromático, a acidez do composto é muito maior; então, para definir a função, precisamos considerar ainda a estrutura à qual está ligado o grupo -OH .

Hidrocarbonetos

Começemos pelos hidrocarbonetos, compostos exclusivamente de carbono e hidrogênio.

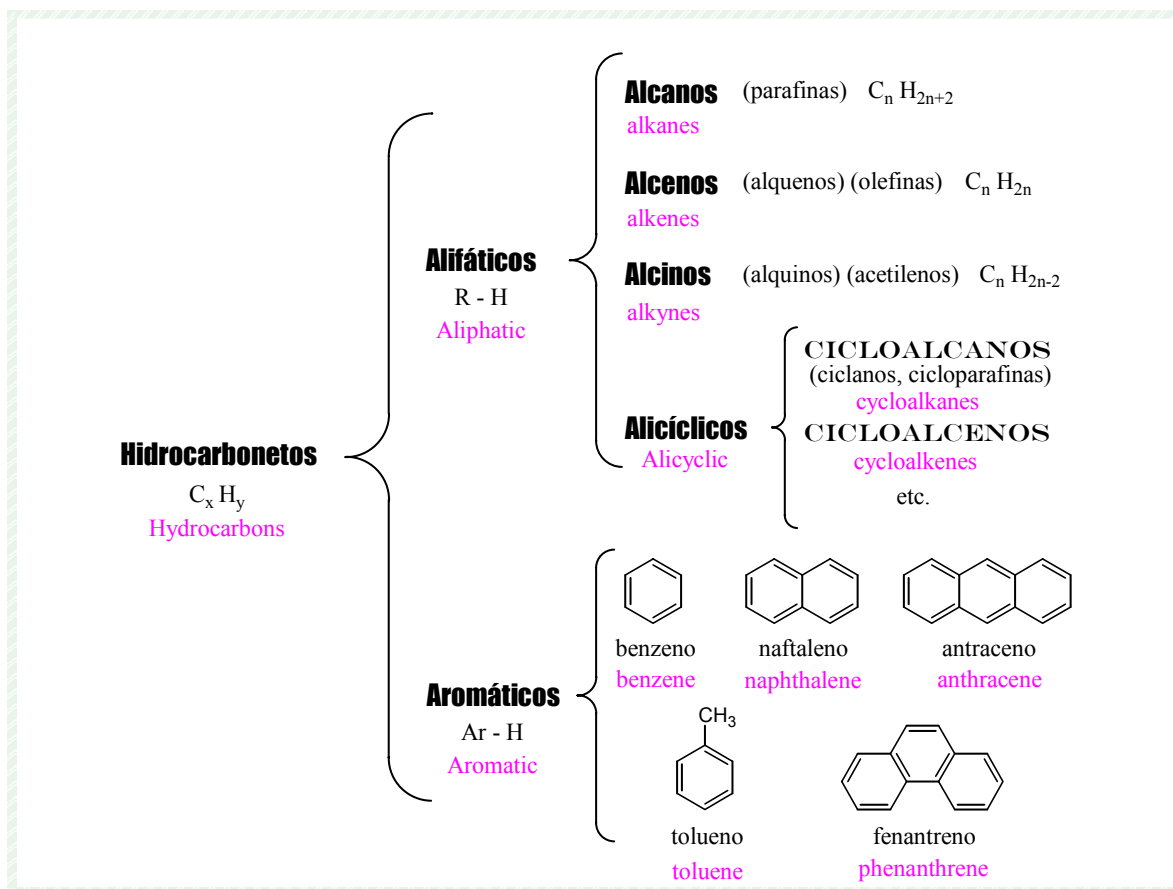
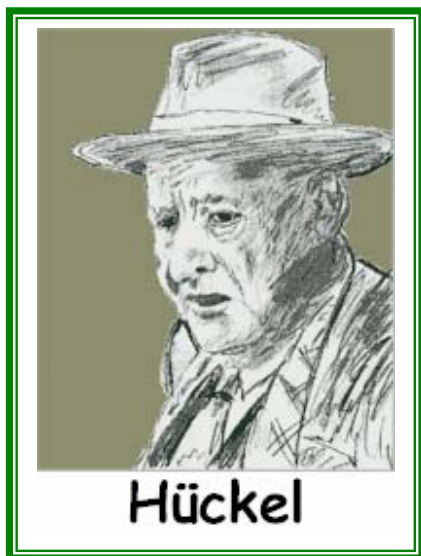


Figura 2.1.1. Hidrocarbonetos – classificação



Chamamos de *aromáticos* um grupo especial de hidrocarbonetos⁹¹, que têm propriedades bem distintas, que advêm de suas características estruturais. Há um capítulo dedicado aos compostos aromáticos, mas para seu uso por enquanto, aqui estão duas regras para reconhecer os aromáticos:

1. São cíclicos, e têm duplas ligações C=C alternadas com simples (C-C) (conjugadas) em toda a volta de cada ciclo.
2. O número de elétrons π (conte 2 elétrons π para cada ligação dupla) deve obedecer à regra de Hückel⁹², traduzida pela fórmula $4n + 2$ (sendo n um número inteiro).

Essas condições permitem que a molécula possa ser fortemente estabilizada por ressonância (como você já viu para o benzeno), o que lhe confere as propriedades distintas dos compostos aromáticos.

Os hidrocarbonetos que não são aromáticos são chamados de *alifáticos*. Estude bem a figura 2.1.1. Procure memorizar, inclusive os nomes e a ortografia das palavras em inglês (escritas em cor diferente), pois isso será de grande ajuda quando você tiver que procurar uma informação em um índice alfabético (suponha, por exemplo, que você queira localizar o espectro de RMN do fenantreno em um livro escrito em inglês: ficar procurando na letra “f” não vai resolver nada).

Abrir parênteses: Substituintes, ligantes (?), radicais (??)

Observe a fórmula do tolueno na figura 2.1.1. Em muitas ocasiões, é conveniente dizer que o tolueno pode ser considerado um derivado do benzeno, em que ***substituímos*** um dos hidrogênios do benzeno pelo grupo metilo ($-\text{CH}_3$). Genericamente, o termo que se aplica a esse tipo de grupo é ***substituinte***, por razões demasiado óbvias para merecer argumentação. Antigamente era usada a designação de *radical*; aí, para distinguir as entidades químicas que têm elétrons desemparelhados (como $\text{CH}_3^\bullet$), estes eram chamados de *radicais livres*. Esta nomenclatura não é mais aconselhada: hoje não se deve dizer *radical livre*, mas simplesmente *radical* para a entidade com elétron desemparelhado (por exemplo, $\text{CH}_3^\bullet$); e o *substituinte não deve ser chamado de radical*.

Ultimamente tem aparecido uma nova nomenclatura para estes grupos, aparentemente derivada da nomenclatura dos complexos metálicos: *ligante*. Não se vê

⁹¹ Não apenas hidrocarbonetos podem ser aromáticos; todas as outras funções têm também representantes aromáticos. É muito importante que você se lembre sempre que o adjetivo “aromático”, em química orgânica, não tem nada a ver com o significado comum da palavra. É possível que, no início, até tivesse esse significado; mas depois, o qualificativo passou a designar certas *características estruturais*: um composto aromático, no sentido atual usado em química orgânica, pode ter cheiro agradável, cheiro desagradável, ou pode não ter cheiro algum. E uma quantidade imensa de substâncias com cheiro agradável e outras tantas com cheiro desagradável são classificadas como não aromáticas.

⁹² Erich Armand Arthur Joseph Hückel, 1896-1980, físico e físico-químico alemão, muito conhecido pela teoria de Debye-Hückel (soluções eletrolíticas) e pelo “método de Hückel”, um método para cálculo de orbitais moleculares. A “regra de Hückel” mencionada no texto foi formulada em 1931.

nenhuma razão para usar este nome, pois *substituente* indica com clareza o que se pretende. Além disso, vários ligantes de complexos metálicos são moléculas neutras e estáveis, como piridina, água, amônia (NH₃), etc., o que nunca acontece em estruturas orgânicas normais, onde os *substituintes* são entidades estáveis apenas quando ligadas à cadeia orgânica; se desligadas, tornam-se “radicais livres” muito instáveis e de vida muito curta.

Para simbolizar genericamente um substituinte, usa-se **Ar-** quando o carbono onde está a “valência livre” (isto é, o carbono do substituinte que se liga à cadeia carbônica ou ao outro grupo) pertence a um sistema aromático. Caso contrário, usa-se geralmente **R-**. Há outras simbologias, mas de uso não tão generalizado como esta.

Fechar parênteses

Haletos orgânicos

Continuando, vamos apresentar as outras funções orgânicas, que agora sempre incluem um outro elemento além de carbono e hidrogênio. As mais simples são aquelas que contêm halogênios:

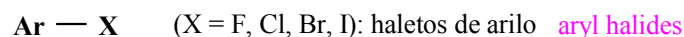
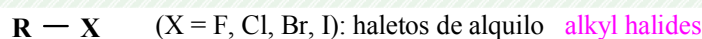


Figura 2.1.2. Haletos orgânicos

Naturalmente, existem também compostos poli-halogenados como CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, CH₃ – CHCl₂, etc.

Funções oxigenadas

Vamos examinar aqueles que contêm oxigênio no grupo funcional:

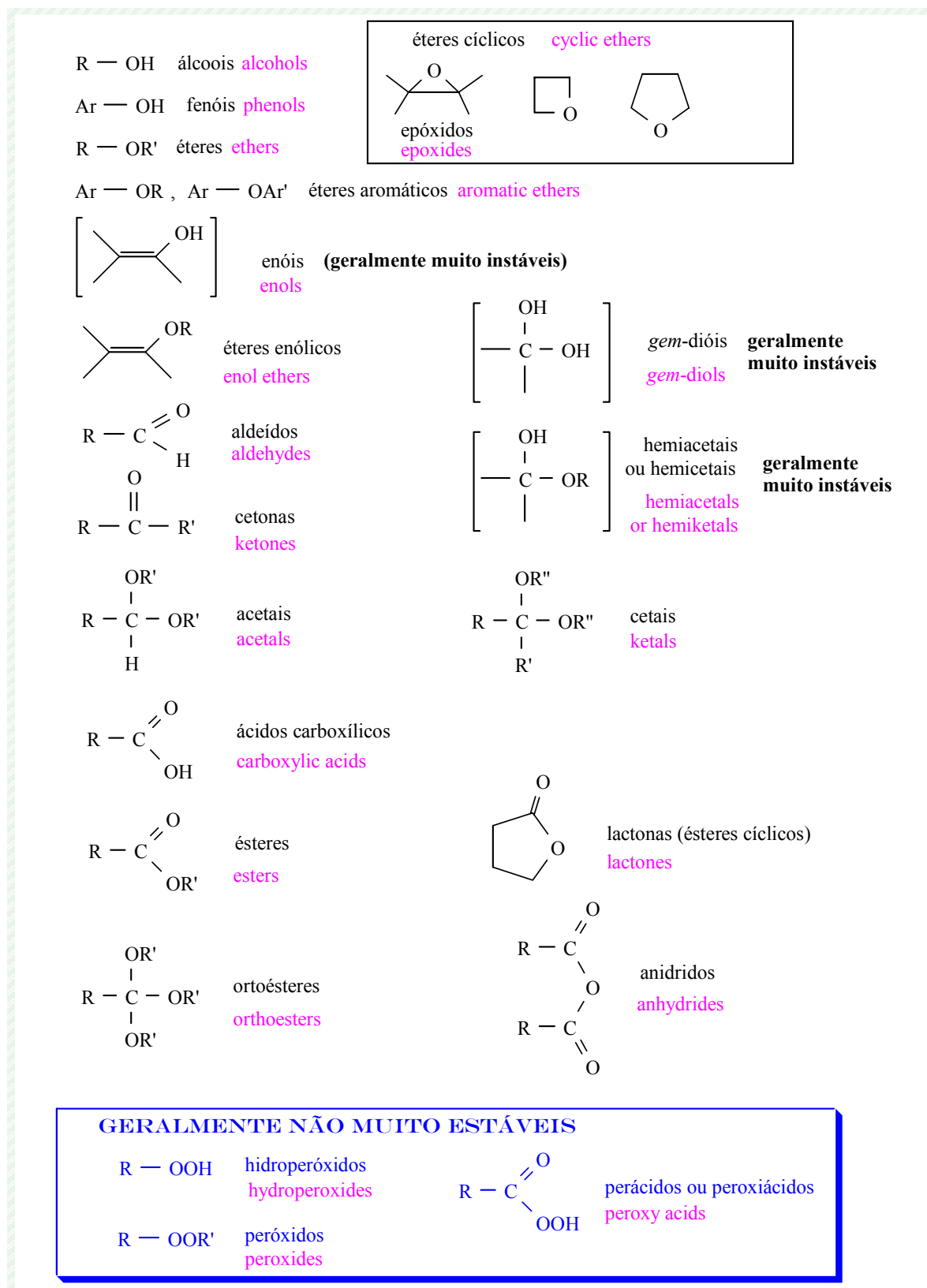


Figura 2.1.3. Funções oxigenadas mais simples

Um pouco adiante, veremos também algumas combinações dessas funções. Isto pode lhe parecer um pouco confuso porque, afinal, acetais e cetais poderiam ser considerados como di-éteres, e ortoésteres poderiam ser tri-éteres, não? O nome diferente, e a classificação em separado provêm do fato de as propriedades desses

compostos serem bem diferentes das propriedades dos éteres. Mas de qualquer forma vamos precisar de muita paciência e tolerância para aprender essas classificações, porque há realmente certa deficiência de lógica em vários pontos, consequência da dificuldade que existe em conseguir que muitas pessoas diferentes concordem com as mesmas coisas (veja radical, ligante, substituinte). Procure se lembrar que essas classificações foram feitas ao longo de muitos anos, envolvendo um número inacreditavelmente grande (porém, menor do que o número de Avogadro) de químicos, e você vai começar a achar que a concordância que existe é até grande.

Funções nitrogenadas

Agora vamos para as funções contendo nitrogênio. O fato de ser o nitrogênio trivalente faz com que as variações possíveis sejam maiores do que no caso do oxigênio.

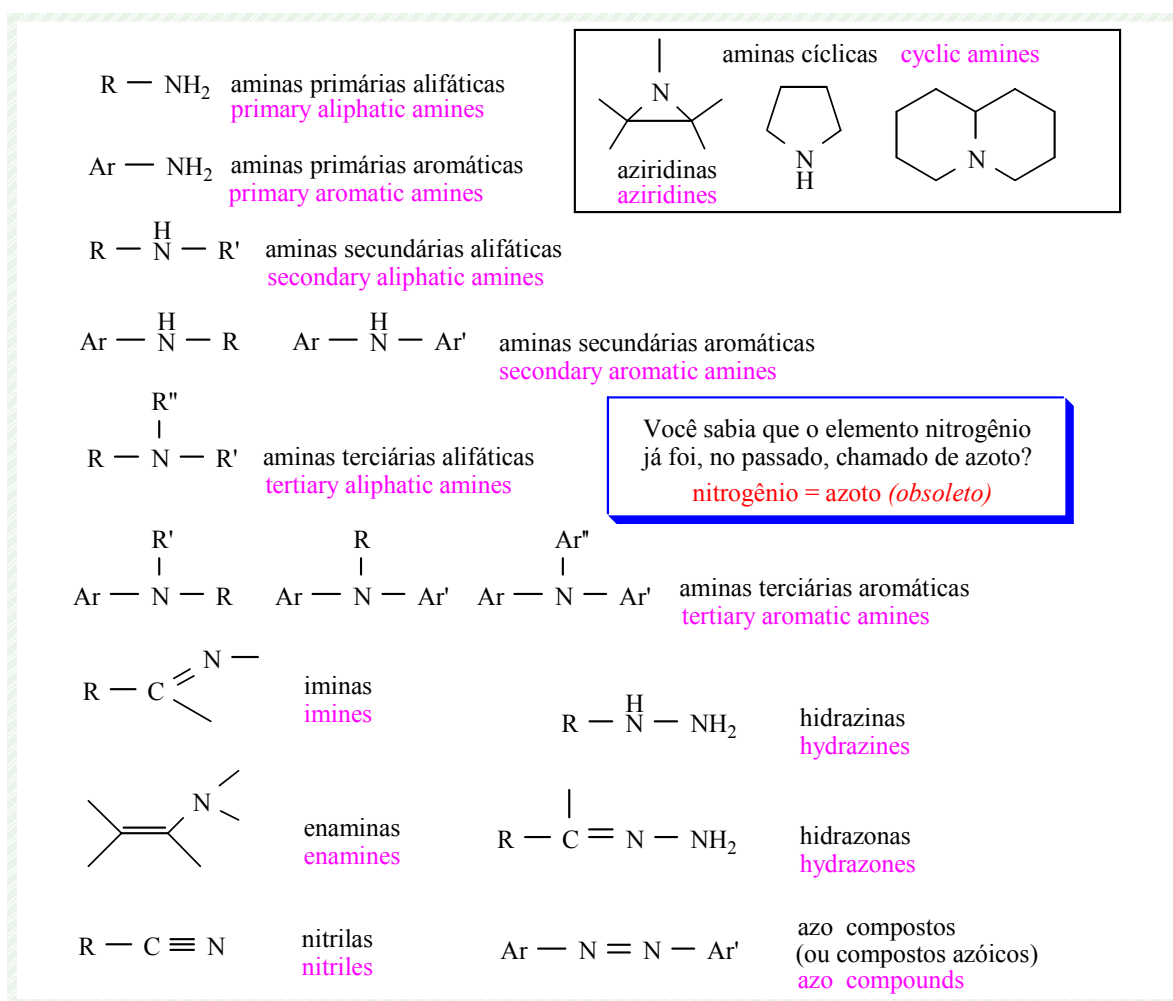


Figura 2.1.4. Funções nitrogenadas mais simples

Compare agora as estruturas da figura 2.1.4 com as da figura 2.1.3, pois isso ajudará em muitos aspectos. Poderíamos dizer que, entre as aminas alifáticas, as primárias e as secundárias são os correspondentes dos álcoois, enquanto que as terciárias corresponderiam aos éteres, não? Mas observe que amina terciária não tem nome diferente (como os éteres), mas apenas uma qualificação diferente. Da mesma forma, as aminas aromáticas corresponderiam aos fenóis (mas também não têm nomes diferentes)

ou aos éteres aromáticos. Iminas correspondem a aldeídos e cetonas, enaminas correspondem a éteres enólicos. Nitrilas não têm correspondente de oxigênio; por quê?

Problema 2.1.1. Aziridinas correspondem a quê? E hidrazinas?

Funções sulfuradas

Vamos ver agora algumas funções contendo o elemento enxofre no grupo funcional.

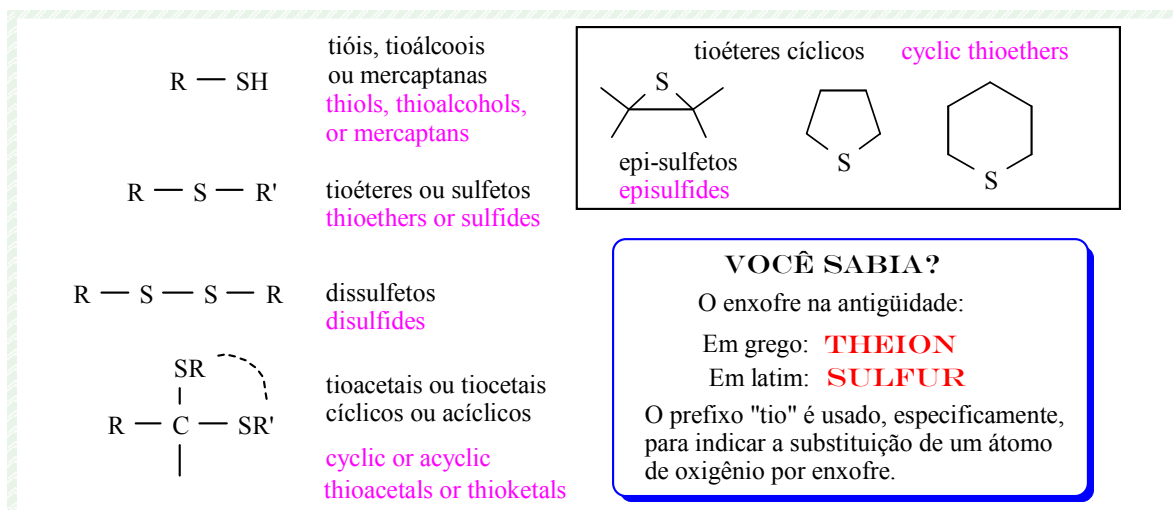


Figura 2.1.5. Funções sulfuradas mais simples

Antes de estudar as funções contendo mais de um elemento no grupo funcional, é conveniente examinarmos certos aspectos da ligação π .

Abrir parênteses: ligação $p\pi - d\pi$

Ligações π (duplas e triplas) formadas por superposição de dois orbitais p em paralelo são importantes apenas para os elementos da primeira fila carbono, nitrogênio e oxigênio. Para os elementos da segunda fila as ligações π são geralmente mais fracas; as ligações deste tipo são raras para esses elementos, e as substâncias que as contêm são geralmente pouco estáveis. Há algumas exceções; as ligações $C = S$, por exemplo, têm certa importância, mas são geralmente bem menos estáveis do que $C = O$.

Há, no entanto, um outro tipo de ligação dupla, que é muito comum para elementos da segunda fila, particularmente enxofre e fósforo: a ligação $p\pi - d\pi$ junto com uma ligação σ .

Quando estudamos as fórmulas de Lewis e as fórmulas estruturais, no capítulo 1.2, verificamos que a ligação $S - O$ no ácido sulfuroso, por exemplo, teria que ser uma ligação *dativa* (ambos os elétrons dessa ligação teriam sido cedidos pelo átomo de enxofre) (figura 2.1.6 A). Uma forma talvez mais correta de representar essa ligação σ é aquela usada em B: afinal, se o enxofre cedeu os dois elétrons para a ligação, deve ter ficado com uma carga positiva, e o oxigênio deve ter ficado com uma correspondente carga negativa.

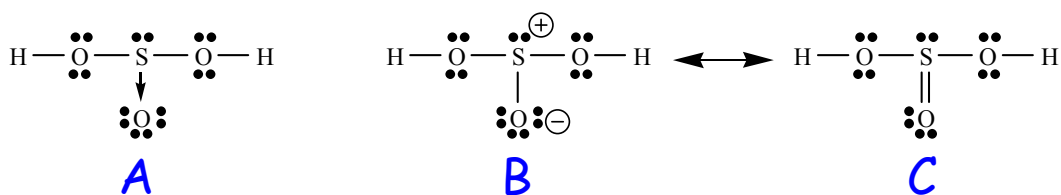


Figura 2.1.6. Ligação $\text{p}\pi - \text{d}\pi$

Ocorre que o enxofre tem orbitais d vazios; como o oxigênio tem três orbitais preenchidos, pode se re-hibridizar para sp^2 e utilizar o orbital p preenchido para fazer uma ligação $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ com um orbital d vazio do enxofre. O resultado está representado em C (figura 2.1.6). Podemos considerar as formas B e C como estruturas de ressonância (formas canônicas); note, porém, que não há uma verdadeira *deslocalização* dos elétrons neste caso.

Problema 2.1.2. Pode haver ligação $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ nos óxidos de aminas $\text{R}_3\text{N}^+ - \text{O}^-$? E nos ácidos sulfúrico e fosfórico?

Fechar parênteses

Funções com mais de um elemento no grupo funcional

Agora estude, na figura 2.1.7, o resumo de funções contendo mais de um elemento no grupo funcional.

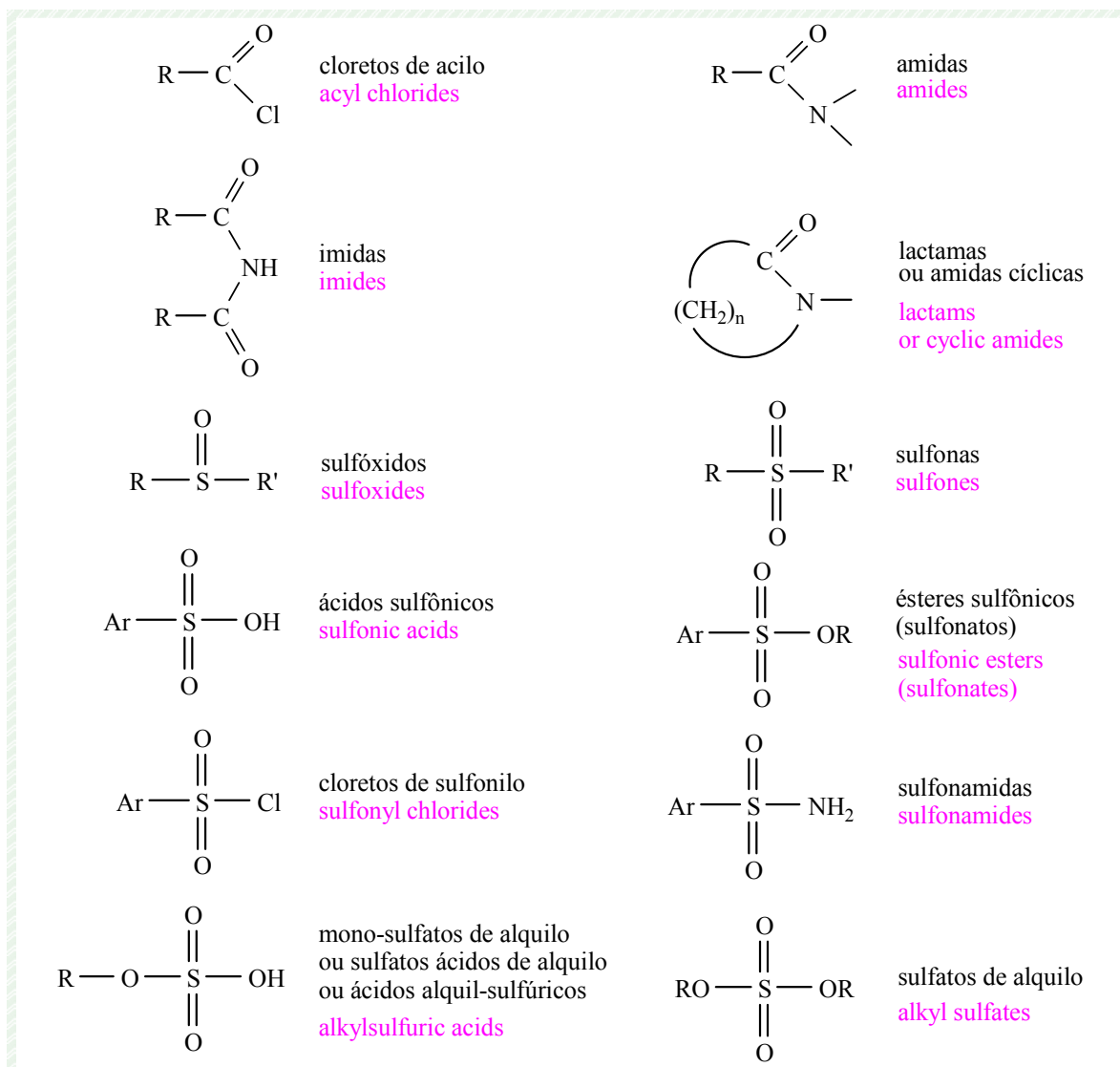


Figura 2.1.7. Algumas funções com mais de um elemento (Hal, O, N, S)

Existe, ainda, um grande número de compostos orgânicos contendo fósforo, selênio, telúrio, boro e inúmeros outros elementos, que não vamos estudar agora, mas veremos aos poucos.

Compostos organometálicos – reagentes de Grignard

Não podemos, porém, ir muito longe na química orgânica sem falar dos compostos organometálicos, dos quais os mais importantes são os reagentes de Grignard⁹³ e os organolítios, veja na figura 2.1.8.

⁹³ François Auguste Victor Grignard, 1871-1935, notável químico sintético francês, ganhou o prêmio Nobel em 1912 (dividido com Paul Sabatier). Licenciado em matemática, acabou indo trabalhar com o químico Louis Bouveault e depois com Philippe Barbier. Barbier vinha tentando há algum tempo fazer organometálicos de magnésio, mas foi o jovem e entusiástico Grignard que descobriu as duas chaves para fazer a preparação: era essencial usar um *éter* como solvente, e toda a reação tinha que ser feita com materiais e ambiente absolutamente *secos*. Sua tese de doutorado, defendida em 1901, *Sur les Combinaisons Organomagnésiennes Mixtes* é um dos mais importantes trabalhos de química. Os reagentes de Grignard são extremamente importantes, pois servem como material de partida para um número inacreditavelmente grande de compostos orgânicos.

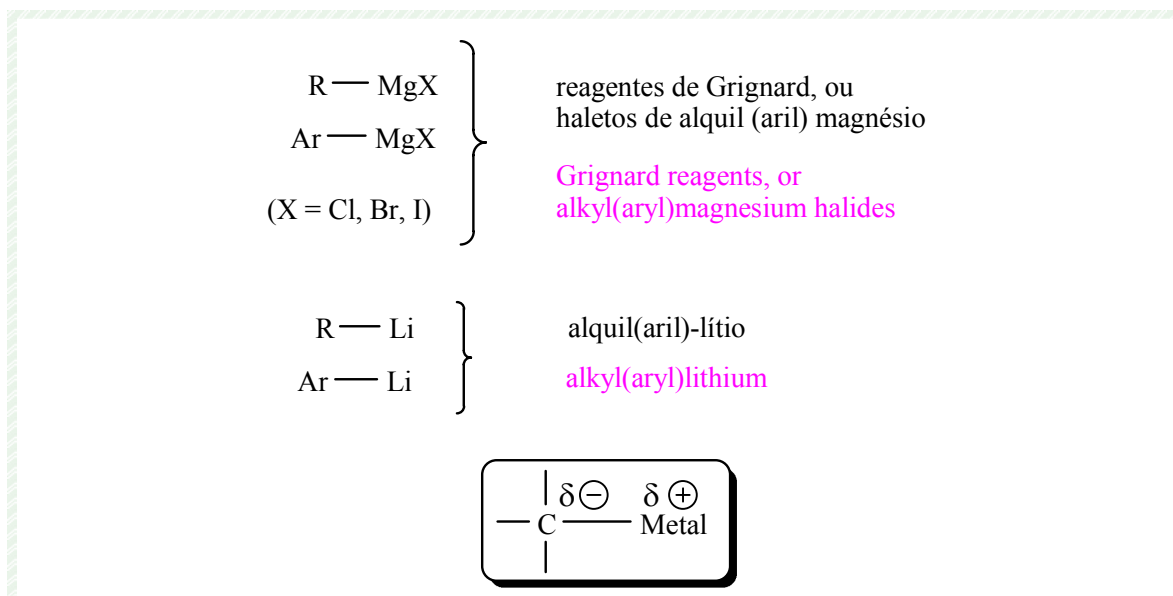
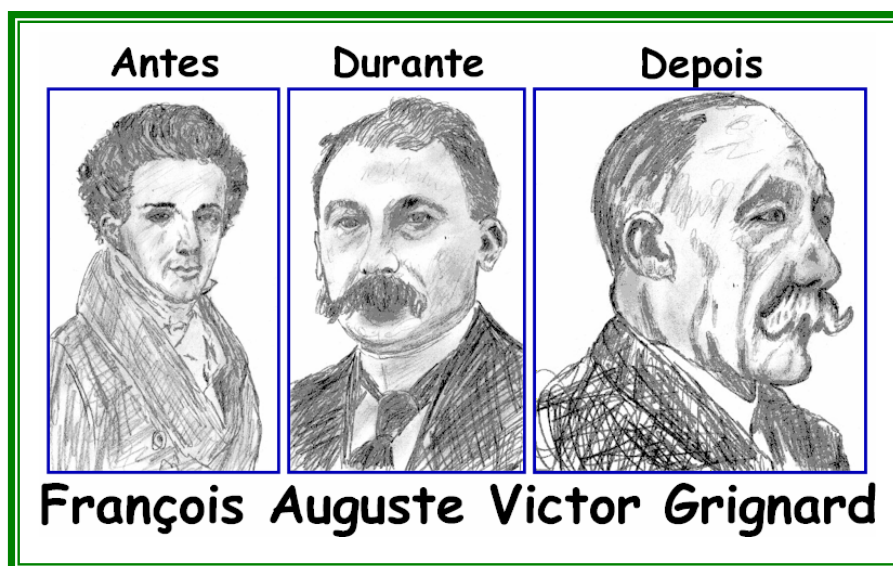


Figura 2.1.8. Compostos organometálicos mais populares



Uma importante característica desses organometálicos é que o carbono é mais eletronegativo do que o metal, por isso a ligação é polarizada no sentido de deixar a carga negativa no carbono.

Problema 2.1.3. Observe o quadrinho na figura 2.1.8. Pode-se dizer que uma parte da molécula do organometálico tem características de base de Lewis e a outra parte tem características de ácido de Lewis? Qual parte tem qual característica?

Problema 2.1.4. Como é a polaridade das ligações da molécula de água (qual átomo tem carga parcial positiva e qual tem carga parcial negativa)? Considerando isto, que parte da molécula é ácido de Lewis e que parte da molécula é base de Lewis?

Problema 2.1.5. Considerando suas respostas aos dois problemas anteriores, que produtos você espera que se formem na reação de um reagente de Grignard com água?

Problema 2.1.6. Butil-lítio é um reagente comum em laboratórios de química orgânica. Pode-se comprar butil-lítio em garrafas de vidro de 1 L, na forma de uma solução a 1-2 mol/L de butil-lítio em hexano. Guardadas por muitos meses, o conteúdo de butil-lítio dessas soluções diminui principalmente por reação

com a umidade do ar. Que outros produtos você espera encontrar dentro de uma garrafa de butil-lítio antiga?

Mais de um grupo funcional na mesma molécula

Para encerrar esta apresentação sumária das funções orgânicas, vamos considerar os casos em que mais de um grupo funcional estão presentes na mesma molécula. Você pode facilmente imaginar o fantástico número de possibilidades que existem, que torna impraticável qualquer tentativa de examinar todas elas. Por outro lado, quando os grupos funcionais estão razoavelmente longe uns dos outros (dentro da molécula), ou quando eles têm propriedades bem distintas, o resultado é que um não interfere muito com o outro, e as propriedades de cada grupo funcional não se alteram muito. Nossa preocupação neste aspecto de vários grupos na mesma molécula é quando existe uma interação muito forte entre os grupos, o que altera consideravelmente suas propriedades. Mesmo com esta limitação, porém, a variedade ainda é descabidamente grande. Você deve, portanto, compreender bem que a figura 2.1.9 resume apenas uns poucos exemplos de uma variedade que pode ser contada às centenas, milhares, ou mais.

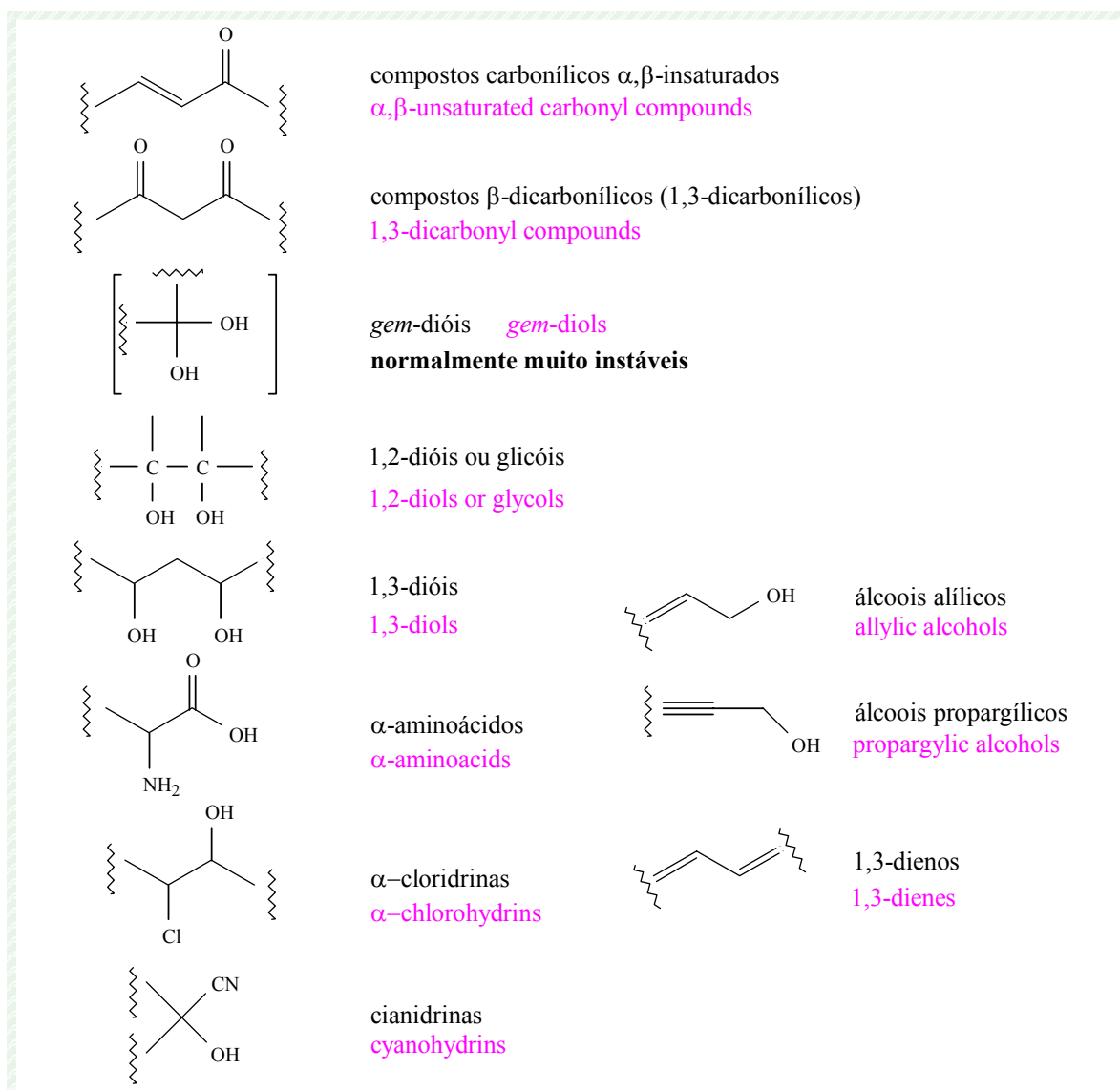


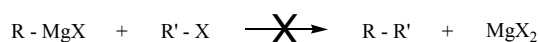
Figura 2.1.9. Mais de um grupo funcional na mesma molécula

Nos capítulos seguintes veremos mais detalhes sobre algumas dessas funções.

Problemas e Temas para Pesquisa

1. Alquil-lítios podem ser preparados reagindo lítio metálico com um haleto de alquilo (por exemplo, C_4H_9Br + lítio), geralmente em solução em éter etílico. (a) Escreva a equação dessa reação e balanceie corretamente. (b) Sugira um ou alguns *mecanismos* possíveis para essa reação.

2. Sabemos que podemos preparar reagentes de Grignard e alquil-lítios por reação do metal com um haleto de alquilo; podemos, deste fato, concluir que reagentes de Grignard e alquil-lítios em geral não fazem as reações de substituição esquematizadas abaixo?



3. Desenhe as estruturas do ácido sulfúrico e do ácido fosfórico considerando as possibilidades de ligações $p\pi - d\pi$.

4. Você esperaria que os haletos de alquilo (CH_3X , CH_2X_2 , etc.) fossem solúveis em água, de maneira semelhante aos haletos de sódio ou de magnésio? Por quê?

5. Procure responder sem olhar as fórmulas: qual a diferença entre um sulfato de alquilo e um sulfonato de alquilo? Qual deve ser a estrutura de um haleto alílico? Qual a diferença entre um cetel e um acetal?

6. Você deve ter notado que, entre os éteres cíclicos e os compostos correspondentes de nitrogênio e de enxofre, aqueles que têm anéis de 3 membros sempre foram distinguidos, recebendo nome especial. Por qual razão será isso? Pesquise um pouco.

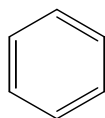
7. Quais dos hidrocarbonetos seguintes são aromáticos?



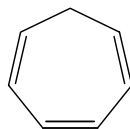
a



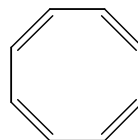
b



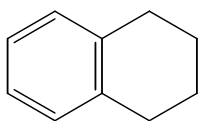
c



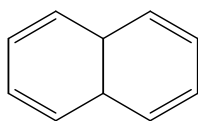
d



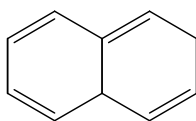
e



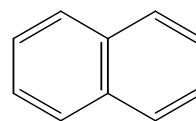
f



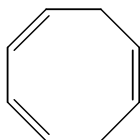
g



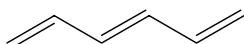
h



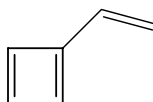
i



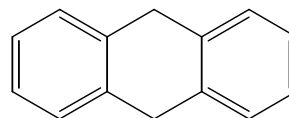
j



k

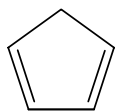


l

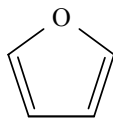


m

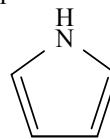
8. O ciclopentadieno não é aromático, mas o furano e o pirrol (veja figura abaixo) são aromáticos (suas propriedades são claramente de compostos aromáticos, apesar dessas características serem menos marcantes do que no benzeno, por exemplo). Proponha uma explicação para isso.



Ciclopentadieno



Furano

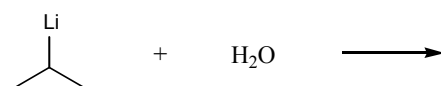
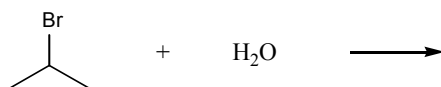


Pirrol

9. Um cloreto de acilo sofre hidrólise (quebra da ligação C – Cl provocada pela água) com grande facilidade; um cloreto de alquilo sofre uma hidrólise muito semelhante, apesar de ser esta uma reação bem mais difícil e exigir condições bem mais severas. Quais os produtos que devem se formar em cada uma dessas reações?

10. Quais devem ser os produtos da reação de um cloreto de sulfonilo com água?

11. Considerando a polaridade das ligações, identifique a parte da molécula de água que pode agir como ácido e a parte que pode agir como base. Faça o mesmo para as moléculas de $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ e de $(\text{CH}_3)_2\text{CHLi}$. Com base em suas considerações, complete as reações abaixo.



Capítulo 2.2

Hidrocarbonetos — Alcanos ou Parafinas

Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são os mais simples dos compostos orgânicos, constituídos apenas por carbono e hidrogênio. São praticamente apolares, pois não há grande diferença de polaridade entre o carbono e o hidrogênio. São solúveis em solventes orgânicos, mas são insolúveis em água. Comparados a outros compostos orgânicos, são geralmente menos reativos frente aos reagentes comuns de laboratório (ácidos, bases, oxidantes, redutores, etc.).

Quanto a seu conteúdo de hidrogênio, podemos classificar os hidrocarbonetos em *saturados* e *insaturados*. Saturados seriam aqueles que já têm a quantidade máxima de hidrogênio possível, o que, se interpretarmos rigorosamente, só acontece para os alcanos. Considere um alcano de cadeia longa e linear como o da figura 2.2.1.

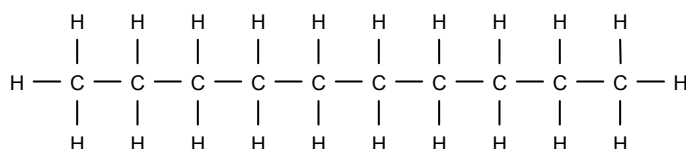


Figura 2.2.1. Um hidrocarboneto saturado

Observando a figura, é fácil perceber que os carbonos do interior da cadeia precisam utilizar duas de suas valências para a constituição da cadeia, sobrando então apenas duas das valências de cada carbono para se ligar a hidrogênios. O número total de hidrogênios possível é, então, o dobro do número de carbonos mais os dois hidrogênios que podem ser adicionados aos extremos da cadeia: daí a fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Pense em como transformar a molécula da figura 2.2.1 em uma molécula *ramificada*, imaginando que você está trabalhando com um modelo molecular físico de bolinhas e varetas. Você teria que desligar um pedaço do extremo da cadeia, contendo 1, 2, etc. carbonos, e teria que ligar este pedaço a algum outro ponto da cadeia, não é? Para ligar a outro ponto, você precisa tirar o hidrogênio deste ponto, e pode transferir este hidrogênio para a “valência livre” que você deixou ao retirar o grupo da ponta. Dessa forma você pode perceber com facilidade que *qualquer* ramificação que você decida fazer

não altera a relação entre o número de carbonos e de hidrogênios. Assim a fórmula C_nH_{2n+2} é válida não apenas para moléculas lineares, mas também para as ramificadas.

Quando usamos lá atrás a expressão “se interpretarmos rigorosamente”, estávamos antecipando o problema dos cicloalcanos que, sob certos aspectos, podem ser considerados “saturados”. Volte a examinar a figura 2.2.1, e imagine agora que você quer fazer um cicloalcano com essa molécula (pode ser um ciclo de vários tamanhos, mas é mais simples pensar num ciclo envolvendo *todos* os carbonos): para ligar as duas pontas uma com a outra, é preciso retirar dois hidrogênios, não? Portanto, rigorosamente falando, um ciclo é uma insaturação.

O problema a que nos referimos é que insaturações constituídas por duplas e triplas ligações envolvem **orbitais π** mas os cicloalcanos **só têm orbitais σ** . Assim a insaturação devida à formação de um ciclo é **diferente** da insaturação devida a duplas e triplas ligações (por exemplo, duplas e triplas podem reagir facilmente com hidrogênio em presença de platina ou paládio, mas os ciclos são normalmente resistentes a essa reação).

Alcanos ou parafinas

Os alcanos são os hidrocarbonetos saturados, de fórmula geral C_nH_{2n+2} . Estão entre os compostos orgânicos menos reativos frente aos reagentes comuns de laboratório; de fato seu outro nome, “parafinas”, deriva de expressão latina que significa que eles têm pouca afinidade por outros reagentes.

Não se deixe enganar pelo significado disto. Lembre-se que boa parte dos combustíveis (gás de fogão, gasolina, óleo diesel, querosene, gasolina de aviação, etc.) é constituída por alcanos: a grande quantidade de energia obtida é gerada na reação dos alcanos com o oxigênio do ar.

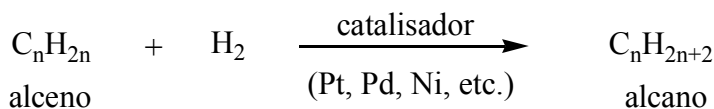
O metano, por exemplo, pode formar misturas com o ar que são perigosamente explosivas: essas misturas são responsáveis por grande número de acidentes em minas de carvão.

Preparação dos Alcanos

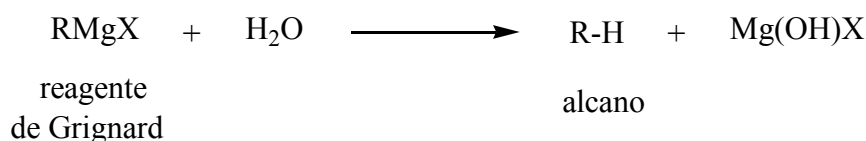
1. Obtenção industrial

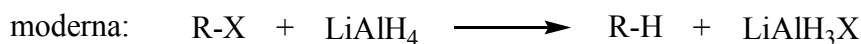
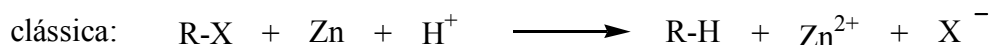
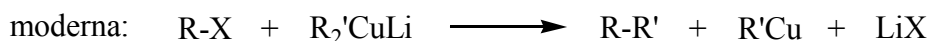
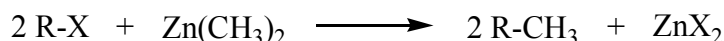
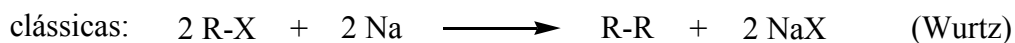
Principalmente destilação do petróleo

2. Hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados



3. A partir de reagentes de Grignard



4. Redução de haletos de alquilo**5. Acoplamento de haletos de alquilo com compostos organometálicos****Esquema 2.2.1. Alguns métodos de preparação de alcanos****Obtenção industrial**

O uso industrial dos alcanos é, na maior parte, como combustíveis, solventes, ou como matérias primas para preparar outros compostos. A principal fonte industrial de alcanos é o petróleo, que já os contém em grande quantidade e variedade. O gás que existe nos poços de petróleo contém alcanos de pequena cadeia (metano, etano, propano, butano, isobutano). Destilação fracionada do petróleo líquido produz os éteres de petróleo, gasolina, nafta, querosene, óleo diesel, etc., cada uma dessas frações sendo uma mistura complexa de vários hidrocarbonetos que pode ser novamente destilada, com melhor fracionamento, para dar origem a vários produtos industriais. São feitas também algumas transformações químicas, como o craqueamento (“cracking”, em inglês). É interessante que você saiba que os vários petróleos não têm a mesma composição; alguns são mais ricos em compostos acíclicos, outros em compostos cíclicos, outros em compostos aromáticos, etc.

Hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados

A preparação de alcanos por hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados costuma ser uma reação simples. Seu maior inconveniente é que exige catalisadores metálicos, em geral metais de alto custo. Muitas dessas reações podem ser feitas à pressão atmosférica normal, mas algumas exigem pressão mais elevada. De um modo geral, as reações são feitas à temperatura ambiente: basta agitar uma solução do hidrocarboneto insaturado em um solvente orgânico (álcool, acetato de etilo, etc.), contendo uma pequena quantidade de catalisador metálico em pó⁹⁴ suspenso na solução, em atmosfera de hidrogênio.

Problema 2.2.1. Escreva a equação geral de redução de um alcino a alcano.

Problema 2.2.2. Escreva a reação de redução de ciclo-hexeno para ciclo-hexano.

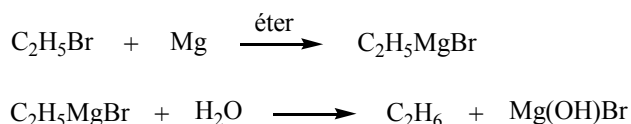
⁹⁴ Paládio e platina são, freqüentemente, depositados como uma fina camada de metal em partículas de carvão em pó, ou sulfato de bário, etc., para uso como catalisadores de hidrogenação.

A partir de reagentes de Grignard

A reação de reagentes de Grignard com água é fácil de executar: uma solução de reagente de Grignard em éter é simplesmente vertida, aos poucos, sobre água contida em um béquer grande, com boa agitação para misturar as camadas (como a reação é fortemente exotérmica, pode ser mais conveniente usar uma mistura de água com gelo, principalmente para quantidades maiores⁹⁵). O haleto básico de magnésio que se forma, porém, é insolúvel e precipita, dificultando a separação. Por isso, muitas vezes se prefere utilizar uma solução diluída de ácido sulfúrico ou clorídrico ao invés de água. Assim forma-se um sal solúvel de magnésio, e a separação da fase etérea contendo o alcano se torna muito mais simples.

Problema 2.2.3. Escreva as reações que ocorrem ao tratar R-MgCl com solução diluída de ácido clorídrico e com solução diluída de ácido sulfúrico.

Esta reação pode, em última análise, ser considerada também como uma redução de haletos de alquilo, porque os reagentes de Grignard são normalmente preparados por reação de um haleto de alquilo com magnésio metálico.

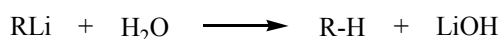


Esquema 2.2.2. Redução de haletos de alquilo pela reação de Grignard

Problema 2.2.4. Escreva as reações de preparação de metano a partir de iodeto de metilo, através do reagente de Grignard. Use uma solução diluída de ácido sulfúrico.

Problema 2.2.5. O metano obtido no problema anterior é um gás. Você espera obter uma solução desse gás em éter, ou acha que vai ter que montar um equipamento apropriado para recolher o gás?

Outros compostos organometálicos, como R-Li, dão o mesmo resultado:



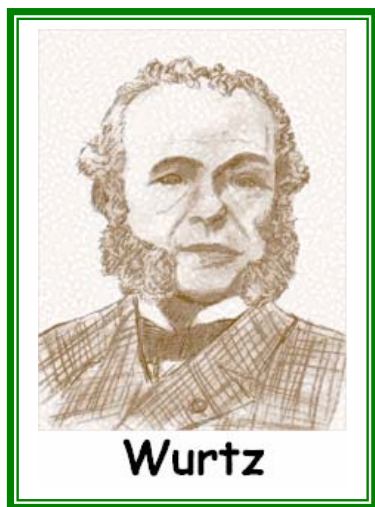
Esquema 2.2.3. Alcanos a partir de alquil-lítios

Redução de haletos de alquilo

A redução de haletos de alquilo pode ser feita com vários agentes redutores; os exemplos citados, zinco metálico com ácido, ou hidreto de alumínio e lítio, são os mais comuns.

⁹⁵ Por qual razão o uso de gelo é recomendado “principalmente para quantidades maiores”?

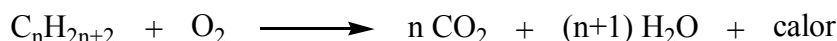
Acoplamento de haletos de alquila com compostos organometálicos



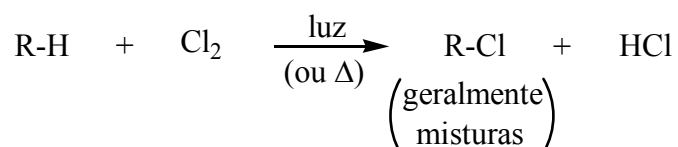
O acoplamento de haletos de alquila com compostos organometálicos difere dos métodos anteriores em um ponto fundamental: neste processo, obtém-se uma cadeia carbônica **maior** do que tínhamos antes (os processos anteriores não alteram a cadeia carbônica). No entanto, excetuando alguns casos especiais, nenhum desses métodos é realmente muito eficiente para preparar alcanos. A reação de Wurtz⁹⁶, por exemplo, foi muito importante na época em que foi descoberta, mas hoje quase ninguém mais usa esta reação, que passou a ter interesse principalmente histórico. É preferível, sempre que possível, fazer nossas desejadas modificações da cadeia carbônica com outras funções (como você verá adiante) e depois usar um dos métodos anteriores (hidrogenação de alcenos, etc.) para preparar o alcano requerido.

Reações dos Alcanos

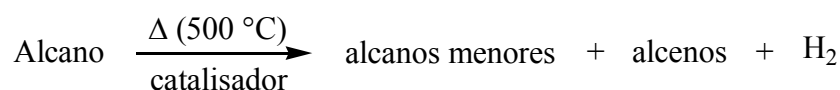
1. Combustão



2. Halogenação



3. Craqueamento ou Pirólise



Esquema 2.2.4. Principais reações dos alcanos

Combustão

A combustão dos alcanos é uma das reações mais praticadas por todos nós (os simples atos de acender um isqueiro, ligar o fogão a gás ou ligar o motor de um carro a gasolina são exemplos). Mas você notou uma curiosidade: o “produto” que desejamos

⁹⁶ Charles Adolphe Wurtz, 1817-1884, químico francês, foi professor da Sorbonne, da Faculdade de Medicina de Paris e da Faculdade de Ciências de Paris. Descobriu a metil- e a etil-amina, o glicol, o aldol, e a reação que leva seu nome. Junto com Kekulé, sintetizou fenol a partir de benzeno. Escreveu um dicionário de química pura e aplicada, em 3 volumes.

dessas reações é o **calor** (ou, melhor dizendo, a **energia**); ninguém está interessado em produzir CO₂ nem H₂O.

Halogenação

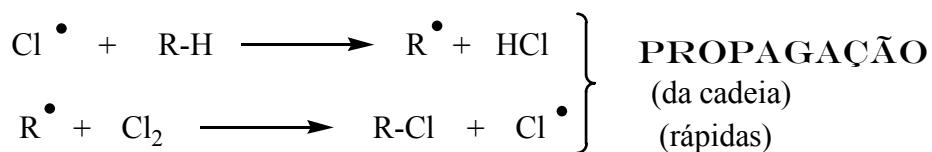
A halogenação dos alcanos tem grande importância, mas apenas para a indústria. O fato de se formarem, geralmente, misturas de vários compostos halogenados faz com que a reação tenha pouco interesse para preparações de laboratório. Você deve compreender que a indústria tem uma diferença fundamental do laboratório comum: as indústrias passam anos e anos produzindo as mesmas substâncias; por isso é compensador, para a indústria, desenvolver equipamentos especiais muito complexos, e métodos de separação extremamente elaborados, para fazer sempre as mesmas transformações. No laboratório, em geral, é compensador usar apenas equipamentos usuais, pois queremos em geral fazer uma transformação só algumas poucas vezes. Por outro lado, como as quantidades requeridas pelos laboratórios são bem menores, o preço dos reagentes é menos importante.

Apesar de que você, provavelmente, nunca vai fazer uma reação de halogenação de alcanos (a menos que vá trabalhar numa indústria do gênero), é conveniente saber que essas são reações tipicamente radicalares; como geralmente acontece com reações radicalares, elas são **reações em cadeia**. Isto significa que a reação se inicia por uma etapa difícil, uma etapa lenta (seria uma etapa de alta energia de ativação?), que é a formação de um radical:



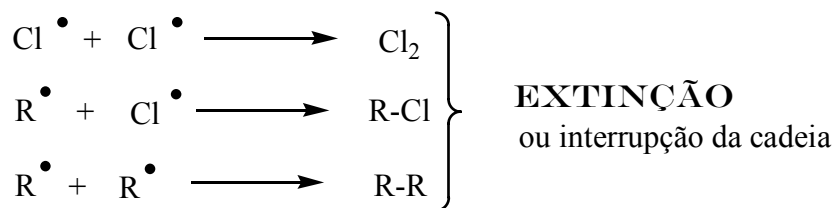
Esquema 2.2.5. Formação do radical: etapa inicial

Assim que se forma um radical, porém, ele reage rapidamente com as moléculas presentes, **mas os produtos formados são também radicais**, que continuam a reagir facilmente com outras moléculas. Por isso, um único radical formado pode produzir a transformação de muitas moléculas (daí a expressão *reação em cadeia*). Estas são chamadas de reações de **propagação** da cadeia:



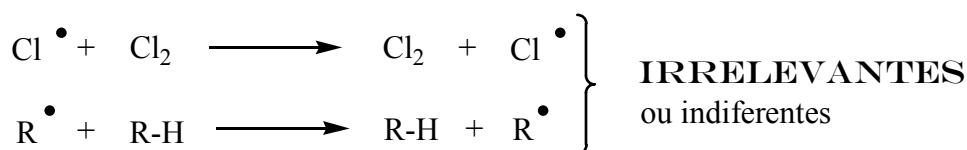
Esquema 2.2.6. Reações de propagação da cadeia

Você pode ver, examinando cuidadosamente, por quê essas reações de propagação podem ir se repetindo muitas vezes. A cadeia só se interrompe quando um radical encontra outro radical:



Esquema 2.2.7. Reações de extinção da cadeia

A probabilidade de um radical encontrar outro radical, porém, é relativamente baixa. Por quê? Porque a formação de radicais é um processo lento, então a concentração de radicais é muito baixa – é muito mais provável que o radical encontre uma outra molécula, para fazer uma das reações de propagação ou uma das reações irrelevantes que podem acontecer:



Esquema 2.2.8. Reações irrelevantes

Assim, as cadeias em reações radicalares deste tipo tendem a se estender, com um único radical $\text{Cl}^\bullet$ dando origem, freqüentemente, a milhares de moléculas de cloretos de alquila.

Problema 2.2.6. Depois que a reação se inicia, passam a existir, no meio reacional, os produtos da reação, juntamente com os materiais de partida que ainda não reagiram. Considerando isto, escreva pelo menos mais duas (além das do esquema 2.2.8) reações irrelevantes que podem ocorrer nesta cloração.

Problema 2.2.7. Considerando o que foi dito sobre inibidores de reações no capítulo 1.4, dentro do subtítulo “catalisadores”, você acha que reações radicalares devem ou não estar sujeitas à ação de inibidores?

Problema 2.2.8. Considerando que o alcano que está sendo clorado pode ser um alcano de cadeia longa ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, por exemplo), você acha que a segunda reação do esquema 2.2.8 pode não ser, afinal, tão irrelevante assim?

Craqueamento ou pirólise

A pirólise, ou craqueamento dos alcanos, é uma reação de grande importância industrial, mas também de pouco uso nos laboratórios. O petróleo dá origem a muitos produtos diferentes, mas a proporção em que os produtos se encontram no petróleo, em geral, não correspondem às proporções desejadas pelo sistema de consumo. Se a gasolina, um produto altamente requerido, fosse preparada apenas por destilação do petróleo, seriam formados estoques imensos de óleos mais pesados, que não são consumidos na mesma proporção. Assim as indústrias freqüentemente fazem o craqueamento dos óleos pesados para obter mais gasolina e outros produtos leves de grande consumo.

Análise dos Alcanos

*

Os alcanos são reconhecidos por não darem as reações características de outras funções.

- São insolúveis em

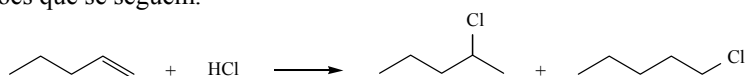
{	água
	soluções diluídas de ácidos
	soluções diluídas de bases
	ácido sulfúrico concentrado

Esquema 2.2.9. Análise dos alcanos

Problema 2.2.9. Aqui no Brasil é comum a adição de uns 20 % (ou mais) de etanol (álcool comum, C_2H_5OH) *anidro* à gasolina, que é constituída principalmente por alcanos. Se você quisesse fazer uma destilação fracionada desses alcanos, como você faria para remover o álcool da gasolina?

Problemas

1. Você esperaria encontrar um pouco de etano (C_2H_6) entre os produtos da cloração do metano? Por quê? Seria possível encontrar cloreto de etilo (C_2H_5Cl) entre esses produtos?
2. Verificou-se, através de cromatografia, que uma determinada mistura de **hidrocarbonetos** continha 11 substâncias diferentes. Submetendo-se essa mistura a uma reação de hidrogenação catalítica, obteve-se *n*-butano como único produto. Sugira fórmulas estruturais para cada uma das 11 substâncias contidas na mistura (observação: considere apenas compostos **acíclicos**).
3. Descreva 3 métodos diferentes para transformar 1-iodopentano em pentano.
4. Considere os problemas 1 e 2 do capítulo anterior, e proponha um possível mecanismo para a reação de Wurtz.
5. Você acha que seria possível preparar um organo-sódio ($R-Na$) por reação de sódio metálico com um haleto de alquila? Por quê?
6. Sabendo que os haletos de sódio são solúveis em água, e que a presença de haletos nessas soluções pode ser detectada juntando umas poucas gotas de solução de nitrato de prata (precipita-se o haleto de prata, permitindo fácil visualização), descreva um método para verificar se um composto orgânico contém halogênio.
7. Se ignorarmos a possibilidade de acoplamento entre dois radicais, a cloração do metano pode produzir 4 compostos diferentes. Quais são esses compostos? Quantos e quais compostos diferentes você esperaria obter da halogenação do etano, fazendo a mesma simplificação (ignorar a possibilidade de acoplamento entre dois radicais)?
8. Digamos que você quisesse transformar penteno-1 em pentano, mas não dispusesse de meios para fazer hidrogenação catalítica. Sabendo que penteno-1 pode reagir com HCl de acordo com a reação abaixo, responda às questões que se seguem.



- (a) Que método você usaria para preparar pentano?
- (b) Qual a relevância do fato de a reação acima ter produzido uma mistura de haletos?

Capítulo 2.3

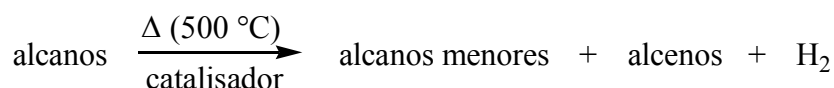
Alcenos ou Olefinas

Os alcenos diferem dos alcanos pela presença de uma insaturação, uma ligação π , que confere considerável reatividade aos alcenos frente a muitos reagentes comuns de laboratório.

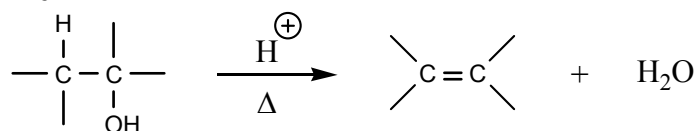
A preparação de alcenos pode ser feita de um número muito grande de diferentes maneiras, usando várias funções diferentes como materiais de partida. O que vamos ver aqui é apenas uma pequena coleção dos métodos mais simples e mais usados.

Preparação dos Alcenos

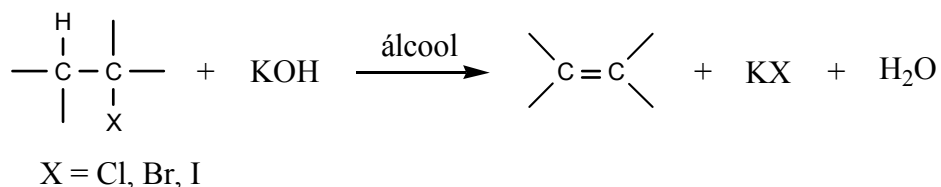
1. Obtenção industrial: craqueamento ou pirólise



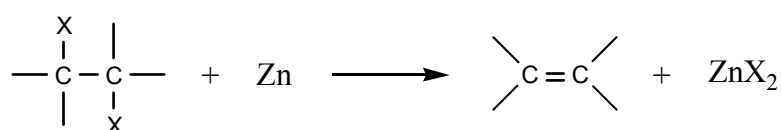
2. Desidratação de álcoois



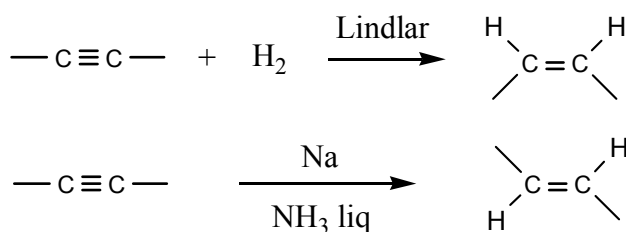
3. Desidroalogenação de haletos de alquilo



4. Desalogenação de di-haletos vicinais



5. Redução de alcinos



Esquema 2.3.1. Alguns métodos de preparação de alcenos

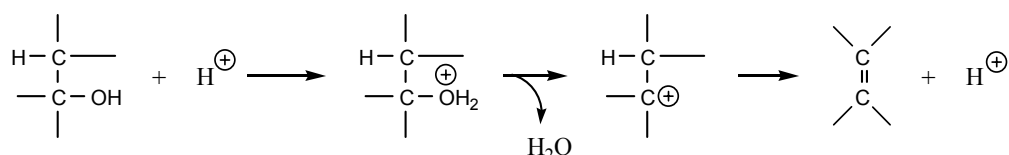
Obtenção industrial: craqueamento ou pirólise

O craqueamento, que já vimos antes, é o principal método industrial para a preparação de alcenos.

Dos métodos de laboratório que apresentamos aqui, apenas a redução de alcinos é uma reação de adição. As outras são reações de eliminação, que constituem a única maneira de obter um composto insaturado partindo de um composto saturado. Apresentamos apenas as reações de remoção de HX, de H₂O e de X₂, mas existem muitos outros grupos que podem sofrer reação de eliminação fornecendo alcenos (por exemplo, R₃N⁺-, R₂S⁺-, sulfóxidos, selenóxidos, acetatos, sulfonatos, etc.).

Desidratação de álcoois

A desidratação dos álcoois ocorre via formação de carbocátions, e a facilidade de ocorrência da reação segue a mesma ordem da estabilidade dos carbocátions.



Esquema 2.3.2. Desidratação de álcoois

Problema 2.3.1. Observe as equações do esquema 2.3.2. Pode-se dizer que o ácido é um catalisador?

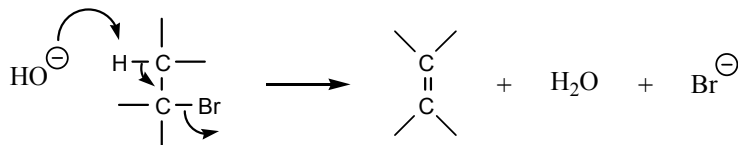
Problema 2.3.2. Você acha que, se interessasse à indústria fazer uma desidratação de etanol para obter etileno, isto poderia ser feito passando vapor de álcool em um tubo aquecido contendo alumina (Al₂O₃) (um ácido de Lewis)?

Geralmente é simples fazer a reação: mistura-se o álcool com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico concentrados e aquece-se a mistura; o alceno (se não tiver massa molar exageradamente grande) destila para fora da mistura reacional. O destilado pode conter água, mas dificilmente contém quantidade apreciável do álcool de partida: os álcoois têm pontos de ebulição maiores do que os dos alcenos correspondentes (por quê?) e além disso ficam mais presos na solução porque estão protonados.

Desidroalogenação de haletos de alquila

A desidroalogenação dos haletos de alquila, por outro lado, é uma reação feita em meio fortemente básico: hidróxido de potássio dissolvido em etanol; dissolve-se o

haletos de alquila no mesmo solvente, mistura-se e aquece-se a solução a refluxo por algum tempo, geralmente de alguns minutos a algumas horas. É importante usar hidróxido de potássio (e não de sódio) quando se necessita de uma solução mais concentrada, pois o hidróxido de potássio é bem mais solúvel em álcool (33 g KOH/100 mL de etanol) do que o hidróxido de sódio (14 g de NaOH/100 mL de etanol)⁹⁷.



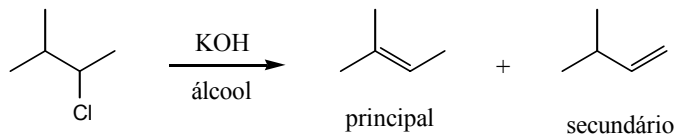
Esquema 2.3.3. Desidroalogenação de um brometo de alquila

Dependendo do substrato, essas reações de eliminação envolvem um aspecto que ainda não mencionamos: o da **orientação**.

Certos substratos só podem formar *um* alceno: verifique se é este o caso para o brometo de etilo, brometo de *n*-propilo, brometo de *iso*-propilo, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol.

Outros substratos podem dar misturas de alcenos.

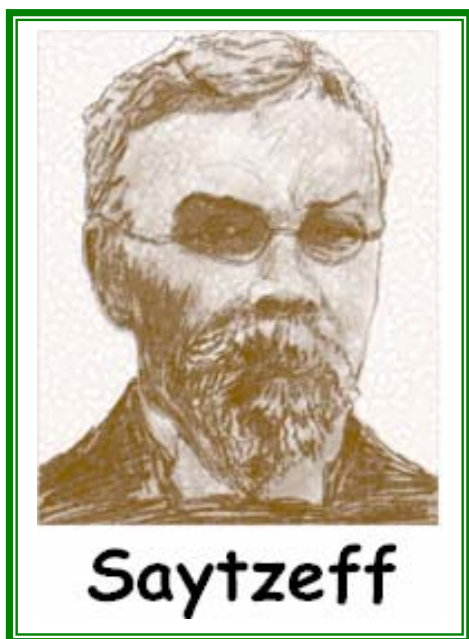
Observe os esquemas 2.3.2 e 2.3.3. Você pode ver que nessas reações há um *grupo-que-sai*⁹⁸ (*leaving group*, em inglês), levando o par de elétrons da ligação; para formar a ligação dupla, é necessário que saia também (como H⁺) um dos hidrogênios ligados ao carbono **vizinho** àquele em que se encontrava o grupo-que-sai. Quando há hidrogênios em mais de um carbono vizinho e não há simetria, pode ocorrer a formação de mais de um alceno.



Esquema 2.3.4. Formação de mistura de alcenos

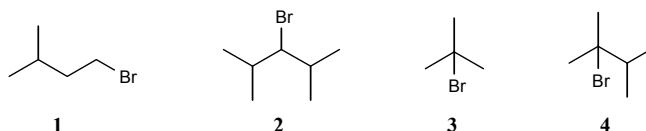
⁹⁷ Essas solubilidades são para a temperatura ambiente. Na temperatura de refluxo, as solubilidades são maiores.

⁹⁸ H₂O no caso da desidratação de álcoois; X⁻ no caso da desidroalogenação. Não há tradução para o português da expressão inglesa “leaving group” que seja universalmente aceita; pode-se encontrar “grupo abandonador”, “grupo que se despede”, e outras variações. Neste texto usaremos “grupo-que-sai”.

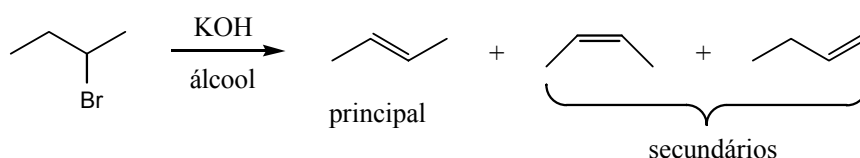


Os vários produtos possíveis não se formam na mesma proporção. Saytzeff⁹⁹ formulou a seguinte regra, conhecida hoje como “regra de Saytzeff”: *na desidroalogenação, forma-se preferencialmente o alceno mais substituído*. Verifica-se, pelo calor de hidrogenação, que os alcenos mais substituídos são também os mais estáveis (veja adiante nas reações dos alcenos); podemos então interpretar a regra de Saytzeff como: *na desidroalogenação forma-se preferencialmente o alceno mais estável*.

Problema 2.3.3. Procure predizer o que ocorrerá na desidroalogenação dos haletos de alquilo abaixo, e responda às questões: (a) Quantos e quais produtos devem ser obtidos de cada um? (b) Para as reações que dão mais de um produto, qual deve ser o produto principal?

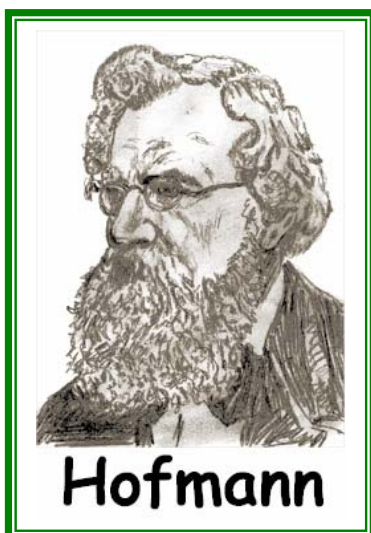


Mas há mais um problema: alguns alcenos podem ainda apresentar isomeria *cis* – *trans* (ou *E* – *Z*), que alguns textos chamam de isomeria geométrica. Quando isto ocorre numa reação de desidroalogenação, em geral devemos esperar a formação preferencial do alceno mais estável. Num caso simples como o 2-bromobutano, pode haver formação de 1-buteno e de 2-buteno, **e o 2-buteno pode ser *cis* ou *trans***; 2-buteno tem preferência sobre 1-buteno por ser mais substituído; entre o *cis* e o *trans*, o *trans* é mais estável, logo *trans*-2-buteno é o produto principal.



Esquema 2.3.5. Desidroalogenação de 2-bromobutano

⁹⁹ Aleksandr Mikhailovich Saytzeff, 1814-1910, químico russo que estudou a eliminação de haletos de alquilo e formulou a regra que traz seu nome. Você sabia que foi Saytzeff quem descobriu o dimetil-sulfóxido (DMSO)? Ele relatou sua descoberta em uma revista alemã de química em 1867, mas este composto permaneceu na obscuridade por 81 anos. Depois da segunda guerra mundial foi que os químicos começaram a perceber a enorme versatilidade do DMSO. Na literatura ocidental, é comum que nomes russos tenham várias ortografias diferentes (porque o alfabeto russo é diferente do nosso); não estranhe se encontrar a regra de Saytzeff grafada, por exemplo, como “Zaitsev’s rule”.



Um ponto interessante é que a desidratação dos álcoois, apesar de ser bem diferente da desidroalogenação (veja os esquemas 2.3.2 e 2.3.3), também segue a regra de Saytzeff na questão da orientação. No entanto, outras reações de eliminação (principalmente as que têm grupos-que-saem carregados positivamente) comportam-se de maneira oposta, seguindo a regra de Hofmann¹⁰⁰.

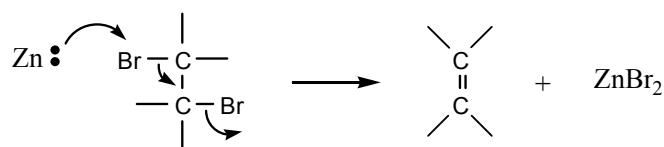
Compare os resultados resumidos no esquema 2.3.6 para ver como a orientação da dupla depende fortemente da natureza do grupo-que-sai. Mais adiante, em nossos estudos de mecanismos de reações, discutiremos as explicações e mostraremos que há outros fatores importantes, como o “tamanho” da base utilizada.

	$\xrightarrow[\text{álcool}]{\text{KOAc}}$		+	
		Hofmann		Saytzeff
X = I		30 %		70 %
Br		31 %		69 %
OSO ₂ R		49 %		52 %
⁺ SMe ₂		87 %		13 %
⁺ NMe ₃		98 %		2 %

Esquema 2.3.6. Proporção entre produtos de Hofmann e de Saytzeff conforme o grupo-que-sai

Desalogenação de di-haletos vicinais

Já a desalogenação de di-haletos vicinais, obviamente, não envolve problemas de orientação¹⁰¹, pois a dupla se forma entre os carbonos aos quais estavam ligados os halogênios.



Esquema 2.3.7. Desalogenação de um dibrometo vicinal

Ao invés de zinco em pó, pode-se também usar uma solução de iodeto de sódio em acetona para fazer essa desalogenação.

¹⁰⁰ August Wilhelm von Hofmann, 1818-1892, químico orgânico alemão que descobriu um método de preparar aminas a partir de amidas, hoje conhecido como *reação de Hofmann*. Ajudou a popularizar o conceito de valência (que ele chamava de *quantivalência*) e descobriu vários compostos como o álcool alílico e o formol. Seu trabalho principal foi com as aminas e corantes derivados de anilina. Estudando a eliminação de sais de amônio, formulou a regra que traz seu nome e é oposta à regra de Saytzeff. Uma curiosidade: observe bem a ortografia de “Hofmann” (é com um “f” só); quando você ouvir falar das *regras de Woodward-Hoffmann*, note que agora são dois “ff”; trata-se de outro Hoffmann.

¹⁰¹ Desde que não haja mais de dois halogênios na molécula, claro.

Problema 2.3.4. Será que você conseguiria imaginar um “mecanismo” (como mostrado no esquema 2.3.7) para a reação de dibrometos vicinais com iodeto de sódio em acetona, ou pelo menos escrever as fórmulas dos produtos? Considerando o que foi dito no capítulo 1.3 (sobre “como usar a regra”) (olhe, em especial, o penúltimo parágrafo do capítulo), você pode citar um fator que pode ajudar a deslocar o equilíbrio desta reação no sentido da formação dos produtos?

Esta reação não tem grande interesse preparativo, pois os di-haletos vicinais (*vic*-di-haletos) são geralmente obtidos por adição de halogênios a alcenos (o que significa que você já tinha que ter o alceno antes de começar a sua preparação), mas é muito útil como método de preparar olefinas de alta pureza, e como parte de um sistema de *proteção e desproteção* de duplas ligações.

Problema 2.3.5. O que é “proteção” e “desproteção” de grupos funcionais? Para quê serve? Se não sabe, faça uma pesquisa.

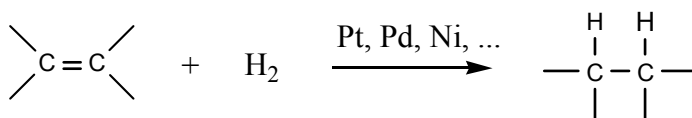
Redução de alcinos

A redução de alcinos apresenta uma limitação: não pode produzir alcenos tri- e nem tetra-substituídos.

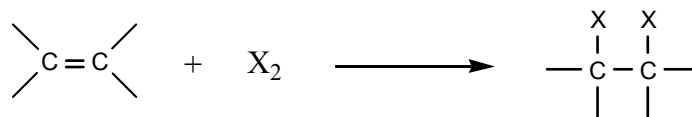
As olefinas mono-substituídas não têm isomeria *cis* – *trans*, mas as 1,2-di-substituídas têm. Podemos obter olefinas *cis* reduzindo o alcino com hidrogênio, e usando o catalisador de Lindlar. Este é um catalisador de paládio que teve sua atividade reduzida por adição de “venenos” (quinolina, acetato de chumbo): assim ele pode catalisar a redução do alcino, mas não é suficientemente ativo para catalisar a redução do alceno a alceno. Podemos também obter olefinas *trans*, se utilizarmos sódio ou lítio metálicos em amônia líquida (NH₃ líquida, a -33 °C).

Reações dos Alcenos

1. Hidrogenação catalítica

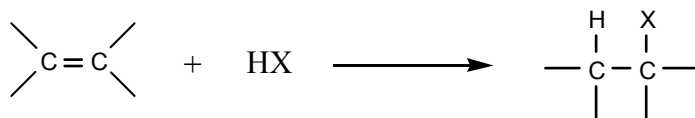


2. Adição de halogênios

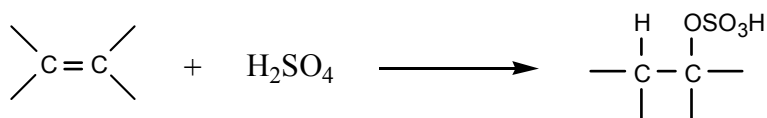


3. Adição de ácidos

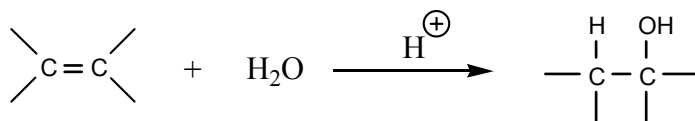
a) Haletos de hidrogênio (HCl, HBr, HI)



b) Ácido sulfúrico concentrado

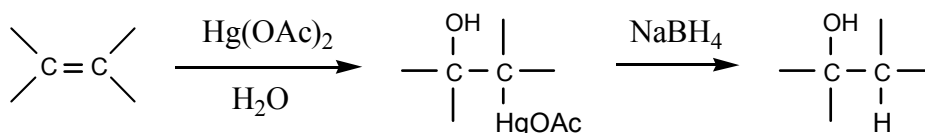
**4. Adição de água**

a) Direta

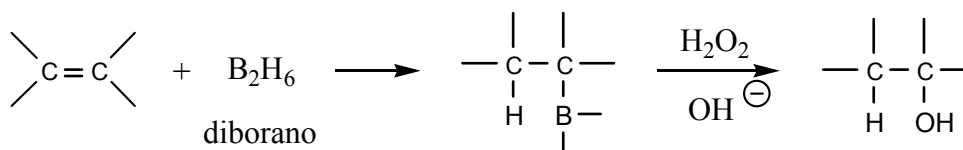
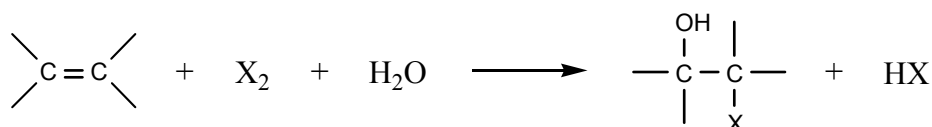
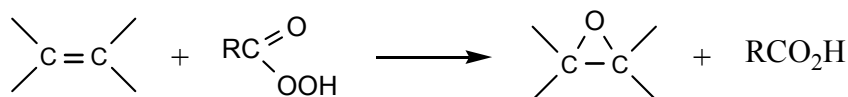
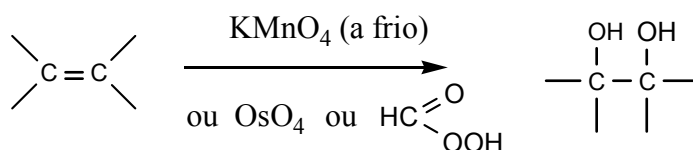


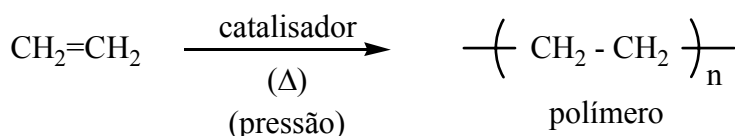
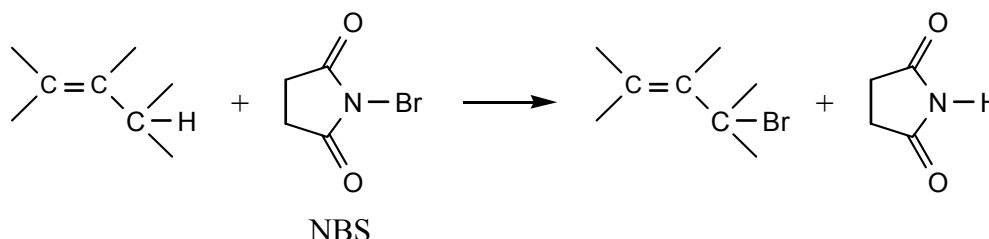
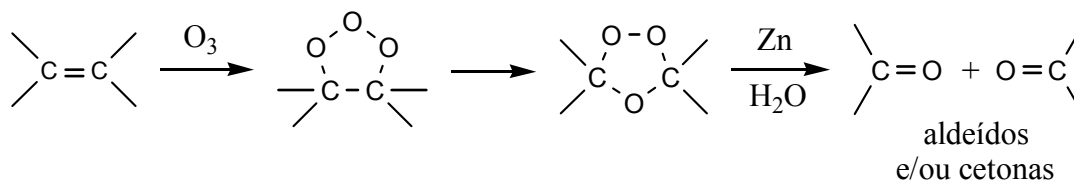
b) Indireta

b1. Oximercuração - desmercuração



b2. Hidroboração - oxidação

**5. Formação de halidrinas (cloridrinas, bromidrinas)****6. Epoxidação****7. Formação de glicóis**

8. Adição de alcenos - polimerização**9. Halogenação alílica****10. Ozonólise****Esquema 2.3.8. Principais reações dos alcenos**

Examinando as reações do esquema 2.3.8 você poderá verificar que, até o item 8, todas as reações são de *adição*; a reação do item 9 é uma substituição e a do item 10 pode ser interpretada como uma adição seguida de ruptura ou fragmentação.

Isto é bem natural: como os alcenos são compostos *insaturados*, deveríamos mesmo esperar que suas principais reações fossem de *adição* (para produzir compostos saturados).

Questão para meditação: se as ligações químicas se formam porque os átomos ligados têm energia menor do que separados, seria lógico esperar que um composto saturado tenha energia menor do que o conjunto constituído por um composto insaturado e um reagente que pode se adicionar a ele?

Hidrogenação catalítica

A hidrogenação catalítica já foi examinada em nossos estudos de alcanos. Vamos acrescentar apenas algumas observações sobre o calor de hidrogenação.

A hidrogenação dos alcenos é uma reação *exotérmica*, o que significa que a entalpia (ΔH) da reação tem um valor *negativo*. No entanto, **os valores de calores de hidrogenação são positivos**, porque a expressão “calor de hidrogenação” foi definida desta forma: é o valor *absoluto* da entalpia correspondente à hidrogenação de 1 mol de alceno.

A intenção é de simplificar certos raciocínios, etc., mas isto traz alguns problemas. Você deve ficar atento, pois se você ler distraidamente um texto que dá um valor positivo para o calor de hidrogenação, poderá pensar que se trata de uma reação endotérmica.

Os calores de hidrogenação são especialmente importantes porque eles podem nos mostrar a estabilidade relativa dos vários alcenos (isto é, qual alceno é mais estável do que qual outro). Entenda bem que, aqui, estamos interpretando que “mais estável” significa que tem um menor conteúdo de energia potencial, ou que está em um nível mais baixo de energia potencial.

Como é que os calores de hidrogenação podem indicar isso? É fácil: quando dois (ou mais) alcenos diferentes fornecem o *mesmo* alcano ao serem hidrogenados, a diferença entre os calores de hidrogenação é igual à diferença de energia potencial entre os alcenos, como você pode ver na figura 2.3.1.

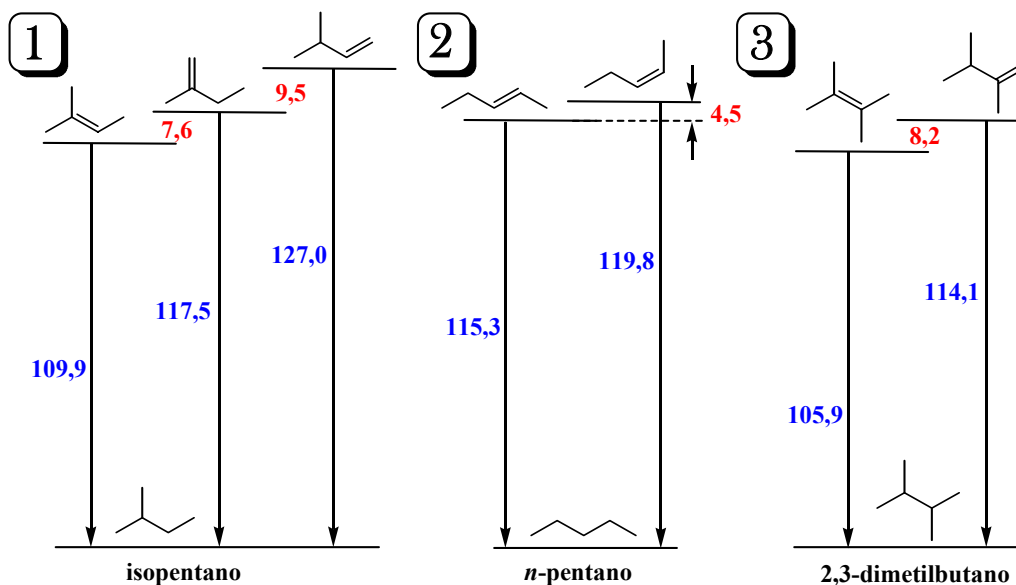
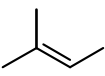
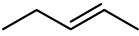
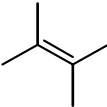
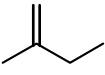
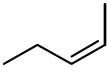
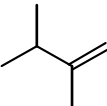
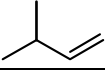
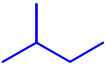
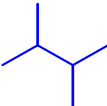


Figura 2.3.1. Calor de hidrogenação e estabilidade relativa de alcenos (valores em kJ/mol)

Naturalmente, só podemos comparar com precisão aqueles alcenos que dão origem ao *mesmo* alcano, isto é, temos que considerar separadamente cada uma das três seções numeradas da figura 2.3.1.

Não é tão fácil, porém, localizar os valores de calores de hidrogenação em “handbooks”. Em geral, podemos encontrar com maior facilidade os calores de formação; se compararmos os calores de formação de alcenos *isômeros* (que têm o mesmo número de átomos de carbono e o mesmo número de átomos de hidrogênio na molécula), podemos conseguir o mesmo resultado obtido com os calores de hidrogenação. A tabela 2.3.1 fornece os calores de formação dos compostos que aparecem na figura 2.3.1. Observe os valores para os alcanos (última fila de cada coluna) e você compreenderá porque não podemos comparar diretamente alcenos de colunas diferentes, mesmo que eles sejam isômeros: é preciso que eles tenham o mesmo esqueleto carbonado básico para uma comparação direta.

Tabela 2.3.1. Calores de formação

	ΔH_f^0 kJ/mol		ΔH_f^0 kJ/mol		ΔH_f^0 kJ/mol
	-68,6		-58,2		-101,5
	-61,0		-53,7		-93,3
	-51,5				
	-178,5		-173,5		-207,4

Problema 2.3.6. Calcule os valores que aparecem na figura 2.3.1 com os dados da tabela 2.3.1.

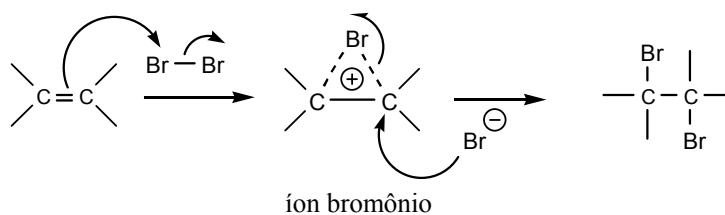
Problema 2.3.7. Calores de combustão também podem ser encontrados com relativa facilidade em “handbooks”. Seria possível usar calores de combustão para avaliar a estabilidade relativa de alcenos?

Observe bem que aqui não estamos propondo nenhuma verdadeira “explicação” para o fato de olefinas mais substituídas serem mais estáveis (terem menor energia potencial). Trata-se de pura e simples constatação: os dados experimentais nos dizem isso. Podemos interpretar que olefinas *trans*-1,2-dissubstituídas seriam mais estáveis do que as *cis*-1,2-dissubstituídas devido à repulsão entre os grupos substituintes que pode ocorrer no isômero *cis*. Mas a razão de maior substituição levar a menor energia potencial é uma questão bem mais complicada (leia a parte suplementar, se estiver interessado).

Problema 2.3.8. Na figura 1.2.40 calculamos a energia da ligação π do etileno subtraindo, da energia da ligação dupla, o valor da energia da ligação σ do *etano*, obtendo o valor de 234 kJ/mol. Este valor não deve ser muito correto porque a ligação σ do etileno é mais curta do que a ligação σ do etano. Tente imaginar outra maneira de avaliar a energia de dissociação da ligação π do etileno sabendo que o calor de hidrogenação do etileno é de 136,3 kJ/mol e que a hidrogenação é equivalente à soma de três processos: (1) quebra da ligação π (D_π kJ/mol, valor desconhecido); (2) quebra da ligação H – H (436 kJ/mol); (3) formação de duas ligações C – H (420 kJ/mol cada uma, no etano). Veja se consegue achar o valor de 267,7 kJ/mol. *Observação: não interprete, porém, que este seria um valor exato ou correto para a energia desta ligação; tente compreender que os cálculos sugeridos acima também são baseados na pressuposição de que a ligação σ C – C tem a mesma energia no etano e no etileno.*

Adição de halogênios

A adição de halogênios (Cl_2 ou Br_2) à dupla ligação é uma reação muito rápida e fácil de efetuar. Basta misturar soluções dos alcenos com soluções de halogênio em tetracloreto de carbono, ou outro solvente inerte (como éter etílico). A reação é tão rápida que serve como identificação ou teste para alcenos (a solução de bromo se descolore quando adicionamos um alceno).

**Esquema 2.3.9. Adição de bromo a um alceno**

A esta altura você já deve estar se perguntando por quê estamos sempre excluindo o flúor e, às vezes, o iodo das reações dos halogênios e seus derivados com os compostos orgânicos. Ocorre que o flúor é reativo demais e o iodo é muito pouco reativo; com alcenos, por exemplo, o iodo geralmente não dá di-iodetos como se deveria esperar: ou não reage, ou dá reações reversíveis. O flúor, por outro lado, é tão reativo que é muito difícil controlar suas reações: além do produto di-fluorado, formam-se vários produtos poli-fluorados resultantes de reações de substituição.

Em geral, é possível obter compostos orgânicos contendo flúor, equivalentes aos compostos com outros halogênios; no entanto, as reações a serem usadas são diferentes: esta química do flúor acaba se tornando distinta devido às propriedades especiais deste halogênio.

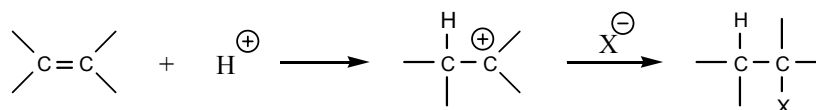
Tente explicar a diferença de comportamento dos vários halogênios com base na seguinte tabela de energias de dissociação de ligações.

Tabela 2.3.2. Energias (médias) de dissociação de algumas ligações

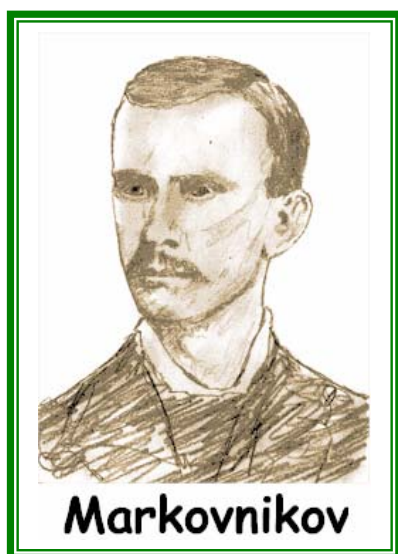
	D ⁰ (kJ/mol)		D ⁰ (kJ/mol)		D ⁰ (kJ/mol)
C - F	485	F - F	155	H - F	567
C - Cl	328	Cl - Cl	242	H - Cl	431
C - Br	276	Br - Br	193	H - Br	366
C - I	220	I - I	151	H - I	299

Adição de ácidos

A adição de ácidos às duplas ligações dos alcenos, em especial o ácido sulfúrico e os haletos de hidrogênio, também é uma reação rápida e fácil de efetuar. Em geral não se pode usar meio aquoso, porque senão a adição de água se torna uma reação competitiva, ou até principal. O ácido sulfúrico deve ser concentrado (praticamente sem água) e os haletos de hidrogênio devem ser os gases, anidros, que são borbulhados em uma solução do alceno em ácido acético (ou outro solvente que possa dissolver tanto o alceno como o HX, sem interferir na reação); para quantidades razoavelmente grandes de alcenos líquidos, pode-se também fazer a reação sem solvente.

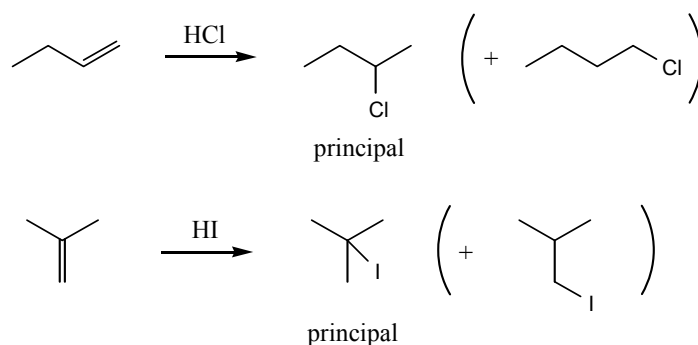
**Esquema 2.3.10. Adição de HX a alcenos**

Esta reação é, claramente, o inverso da reação de desidroalogenação de haletos de alquila; como os dois grupos que são adicionados (ou removidos) são diferentes um do outro, temos aqui de volta o problema da *orientação*.



Markovnikov¹⁰² estudou várias dessas reações e formulou a seguinte regra para a orientação: *o hidrogênio se liga preferencialmente ao carbono mais hidrogenado*. Conhecida como regra de Markovnikov, ela realmente prevê corretamente o produto principal na maioria dos casos simples, mas há casos em que ela não funciona.

Quando a reação ocorre pelo mecanismo mostrado no esquema 2.3.10, você pode prever o produto principal com razoável segurança simplesmente dizendo que o produto **principal** provém do **carbocátion mais estável** (entre os dois possíveis).



Esquema 2.3.11. Orientação da adição de HX

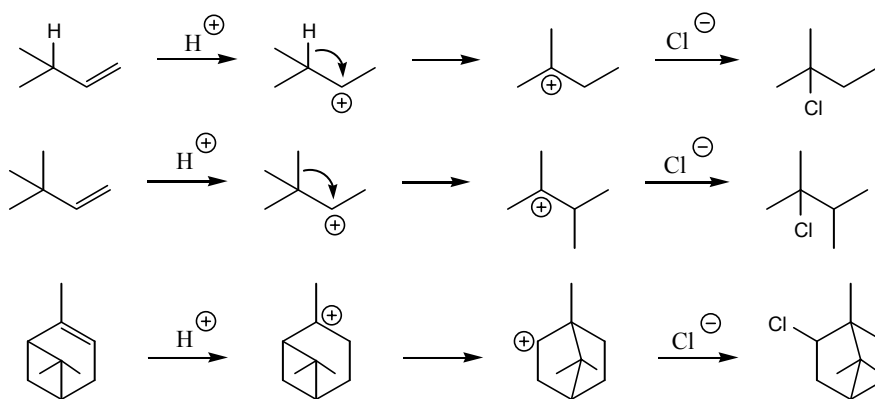
Problema 2.3.9. Como você poderia fazer para transformar 1-clorobutano em 2-clorobutano?

Mas há duas exceções muito importantes:

1. Possibilidade de rearranjo do carbocátion.
2. Adição por mecanismo radicalar (**somente para HBr**).

Muitos carbocátions estão sujeitos a rearranjos: ocorrem migrações de grupos alquila (ou de hidrogênio, em alguns casos) para formação de carbocátions mais estáveis. Podemos dizer que, de certa forma, a regra de Markovnikov continua válida para estes casos, mas o fato é que o esqueleto carbonado pode se modificar muito num rearranjo. Estudaremos os rearranjos mais tarde, em outro capítulo, mas no esquema 2.3.12 estão três exemplos, para você fazer uma idéia do problema.

¹⁰² Vladimir Vasilevich Markovnikov (ou Markownikoff), 1838-1904, químico russo que estudou com Butlerov, com Erlenmeyer e com Kolbe. Mais conhecido por sua regra que prediz a régio-química da adição de haletos de hidrogênio, ácido sulfúrico, água, etc., a duplas ligações, fez outras importantes descobertas; foi Markovnikov quem mostrou pela primeira vez que podem existir anéis de carbono com quatro (1879) e com sete (1889) átomos, e não apenas com seis átomos como se pensava antigamente.



Esquema 2.3.12. Adição de HX com rearranjo

Problema 2.3.10. Mostre que, em cada um dos três casos do esquema 2.3.12, o carbocátion que se forma após o rearranjo é mais estável do que o carbocátion anterior. Você conhece a teoria das tensões, de Baeyer? Se não conhece, pesquise um pouco.

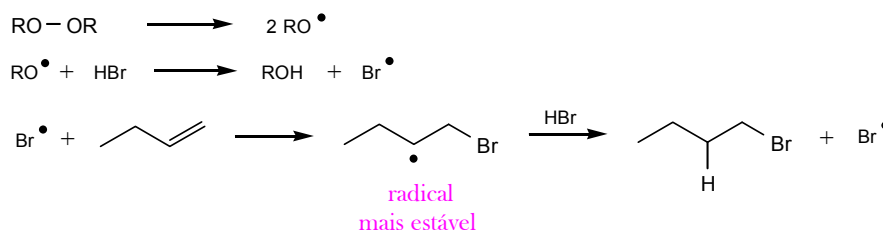
No caso da adição de HBr (somente neste caso), a reação pode ocorrer por um mecanismo radicalar, se houver traços de peróxidos presentes. Isto foi descoberto por Kharasch¹⁰³ em 1933, e esclareceu uma situação que estava muito confusa: a adição de HBr às vezes se dava segundo a regra de Markovnikov, e às vezes com orientação contrária.

Kharasch mostrou que peróxidos (compostos que têm a ligação O – O) podem gerar radicais, que conduzem à formação de Br[•]. A reação com alcenos, nestas circunstâncias, começa pela adição de Br[•], *formando o radical mais estável*. O resultado é uma inversão da orientação.

SEM PERÓXIDOS:



COM PERÓXIDOS:



Esquema 2.3.13. Adição de HBr na ausência e na presença de peróxido

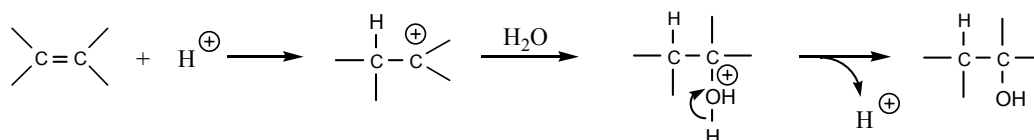
Problema 2.3.11. Certos compostos como a *hidroquinona* são capazes de reagir com radicais formando produtos estáveis; se uma pequena quantidade de hidroquinona for adicionada a um alceno antes de adicionar HBr, você espera que a adição de HBr obedeça ou não à regra de Markovnikov?

¹⁰³ Morris Selig Kharasch, 1895-1957, químico de origem ucraniana radicado nos EUA. Trabalhando em colaboração com F. R. Mayo, descobriu o “efeito do peróxido” que pode alterar a orientação da adição de HBr a olefinas, um trabalho de grande importância.

Peróxidos são muitas vezes formados por lenta oxidação de várias substâncias orgânicas com o ar. O éter etílico, por exemplo, freqüentemente contém peróxidos em pequena quantidade¹⁰⁴. Se quisermos provocar uma adição de HBr de forma radicalar, é conveniente adicionar uma pequena quantidade de peróxido, como o peróxido de benzoíla (C₆H₅COO)₂, para garantir a formação de radicais; se, por outro lado, quisermos evitar reações radicalares, precisamos purificar bem todos os reagentes e solventes (para remover peróxidos) e/ou adicionar supressores de radicais como a hidroquinona.

Adição de água

A adição de água pelo método direto é uma reação muito semelhante às que acabamos de ver. Água pura não se adiciona a alcenos, é necessário usar uma quantidade razoável de ácido, que funciona como catalisador.



Esquema 2.3.14. Adição direta de água

O ácido mais comumente usado é o ácido sulfúrico. Os ácidos halogenídricos devem ser evitados porque com eles pode ocorrer competição entre entrada de água (formação de álcool) e entrada de halogênio (formação de haleto de alquilo). Com o ácido sulfúrico, é claro que pode ocorrer também competição, mas o sulfato de alquilo que se forma pode sofrer hidrólise facilmente, resultando no álcool.

Problema 2.3.12. Escreva possíveis mecanismos para a hidrólise dos sulfatos ácidos de alquilo.

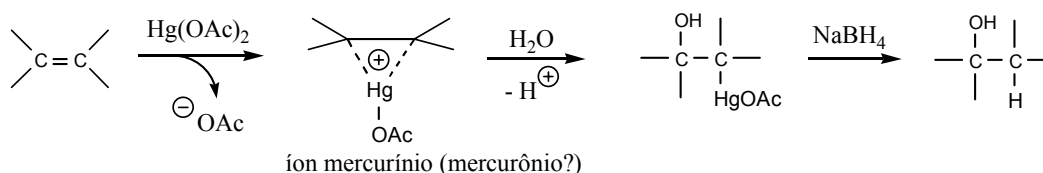
Problema 2.3.13. Você acha que a adição de água a um alceno segue ou não a regra de Markovnikov? Por quê?

Problema 2.3.14. Existe possibilidade de rearranjo na adição de água a um alceno?

A adição de água de maneira indireta é feita para que possamos utilizar em nosso proveito algumas características dessas reações.

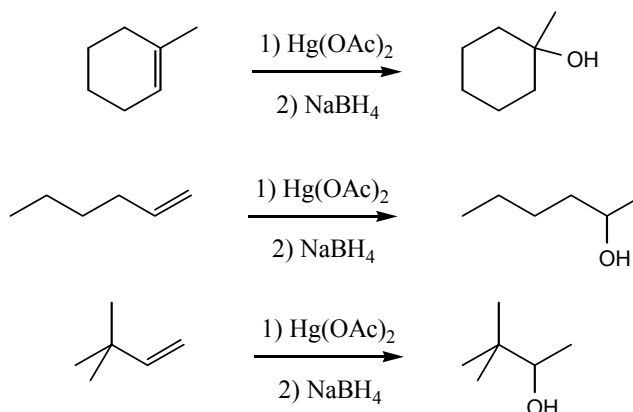
A oximercuração-desmercuração dá um resultado final muito semelhante à adição direta de água, exceto que *neste método indireto os rearranjos são muito mais raros*. A reação ocorre de forma similar, com o mercúrio agindo como ácido de Lewis (ou, melhor dizendo, como eletrófilo), capturando os elétrons da ligação π formando um íon semelhante ao íon bromônio. Por alguma razão não muito evidente, alguns autores denominam este íon como “íon mercurínio”, enquanto outros o chamam de “íon mercurônio”.

¹⁰⁴ Esses peróxidos são perigosos em certas circunstâncias, porque podem explodir se aquecidos quando puros ou na forma de soluções concentradas. Quando se destila éter etílico, por exemplo, os peróxidos presentes têm ponto de ebulição mais alto, não destilam e vão se concentrando no balão de destilação, podendo explodir no final. Por isso é altamente recomendável que o éter etílico seja tratado com sulfato ferroso (para eliminar peróxidos) antes de ser destilado.



Esquema 2.3.15. Reação de oximercuração/desmercuração

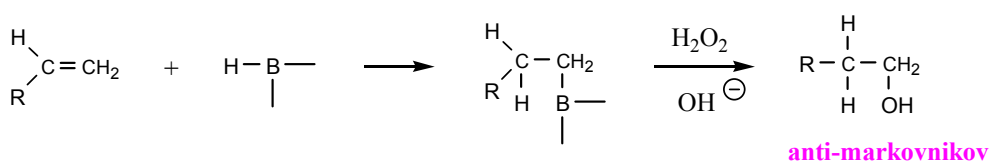
Como você pode ver nos exemplos a seguir, a reação se dá segundo a regra de Markovnikov, geralmente sem rearranjo.



Esquema 2.3.16. Exemplos de oximercuração/desmercuração

Problema 2.3.15. Por quê essa reação segue a regra de Markovnikov, se não há formação de carbocátion? Olhe para o íon mercurínio, no esquema 2.3.15: parece-lhe razoável dizer que ambos os carbonos têm carga parcial positiva, mas a carga está mais concentrada naquele carbono que corresponde ao carbocátion mais estável?

Se quisermos, por outro lado, fazer uma adição de água *anti*-Markovnikov, podemos recorrer à hidroboração/oxidação. Na primeira etapa da hidroboração ocorre fixação do boro ao carbono menos substituído (da dupla), e fixação do hidrogênio ao carbono mais substituído. A oxidação leva a uma substituição do boro pelo grupo OH.



Esquema 2.3.17. Hidroboração/oxidação

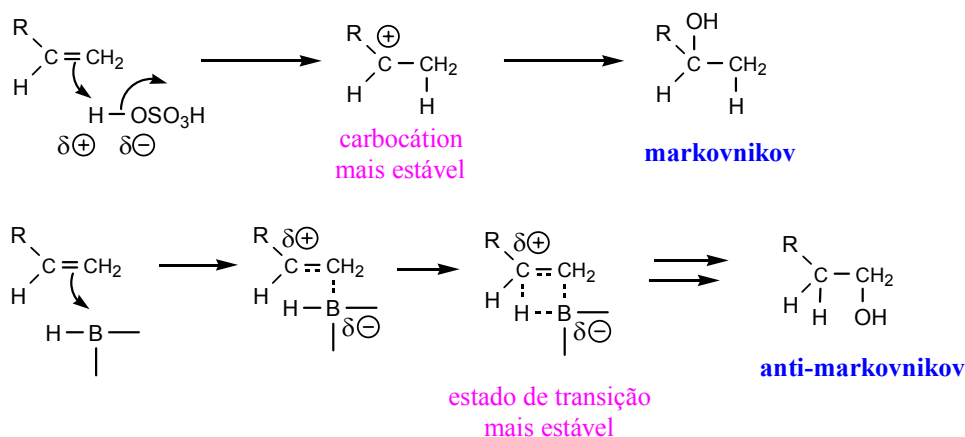
A hidroboração foi descoberta por H. C. Brown¹⁰⁵, e é especialmente

¹⁰⁵ Herbert C. Brown, nascido em 1912, na Inglaterra (de família judia recentemente vinda da Ucrânia), ainda criança mudou-se para os EUA, onde foi educado e viveu a maior parte de sua vida. Formou-se e obteve seu doutorado na Universidade de Chicago. Foi pesquisador em nível de pós-doutorado com M. S. Kharasch, o mesmo Kharasch dos peróxidos/HBr. Professor da Purdue University desde 1947, dividiu o prêmio Nobel de 1979 com o alemão Georg Wittig.

Uma curiosidade: examine a reação de hidroboração no esquema 2.3.17 e descubra por quê Brown costumava brincar dizendo, várias vezes, que seus pais demonstraram ter notável visão do futuro ao lhe dar um nome com as iniciais HCB.



importante pela inversão da orientação (em relação a outros reagentes), que resulta de dois fatores: (1) o caráter ácido dos hidretos de boro *está localizado no átomo de boro* e não no átomo de hidrogênio; é o boro que tem um orbital vazio e pode, assim, receber um par de elétrons (é um ácido de Lewis) – o hidrogênio é mais eletronegativo do que o boro, e constitui a parte básica dessas moléculas; (2) o boro, principalmente quando ligado a um ou dois grupos alquilo, tem volume maior do que o hidrogênio, e tende a ligar-se ao carbono menos impedido estericamente.



Esquema 2.3.18. Comparação entre hidratação com ácido e hidroboração

Você já reparou que, até aqui, estivemos sempre representando os reagentes de boro indicando apenas um hidrogênio ligado ao boro, e deixando as outras duas ligações em branco. Isto é porque essas adições podem ocorrer com vários compostos diferentes. O borano, BH_3 , é um composto hipotético: quando se tenta preparar borano, obtém-se sempre o dímero B_2H_6 , ou o complexo de borano com algum solvente que possa agir como base de Lewis. Da mesma forma, mono- e dialquilboranos tendem a formar dímeros, a menos que se encontrem complexados com bases de Lewis relativamente fortes (como uma amina terciária).

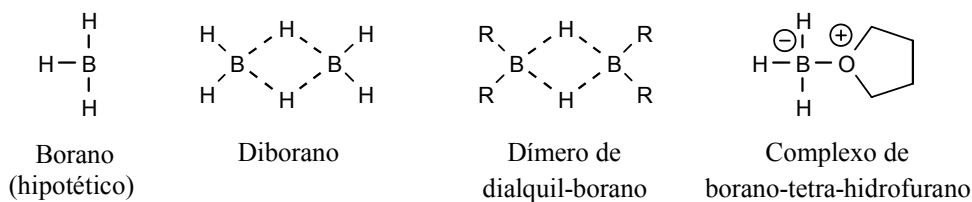
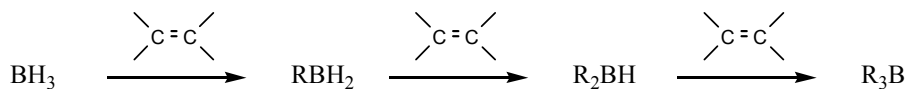


Figura 2.3.2. Boranos, seus dímeros e complexos

Esses dímeros não têm ligações químicas “normais”: são ligações parciais, semelhantes às ligações de hidrogênio. Em reações químicas, porém, o diborano comporta-se como se fosse borano.

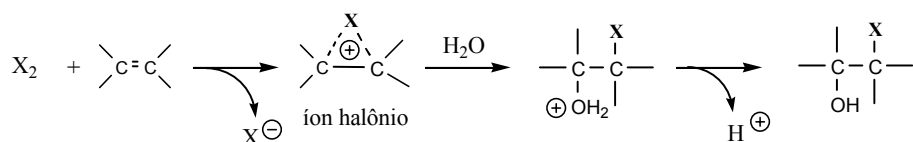
O “borano” pode reagir com uma, duas ou três moléculas de olefina, dando origem aos (mono-, di- e tri-)alquil-boranos correspondentes. Cada molécula de olefina acrescentada torna o borano resultante **menos** reativo: isto é utilizado para preparar reagentes menos reativos e, conseqüentemente, mais seletivos.



Esquema 2.3.19. Alquil-boranos

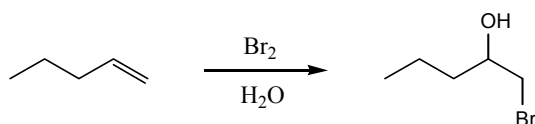
Formação de halidrinhas

A formação de halidrinhas (cloridrinhas ou bromidrinhas) ocorre como uma combinação de adição de halogênio com adição de água.



Esquema 2.3.20. Formação de halidrina

Compare o íon halônio do esquema 2.3.20 com o íon mercurínio do esquema 2.3.15. Você consegue explicar a orientação da adição representada no esquema 2.3.21?



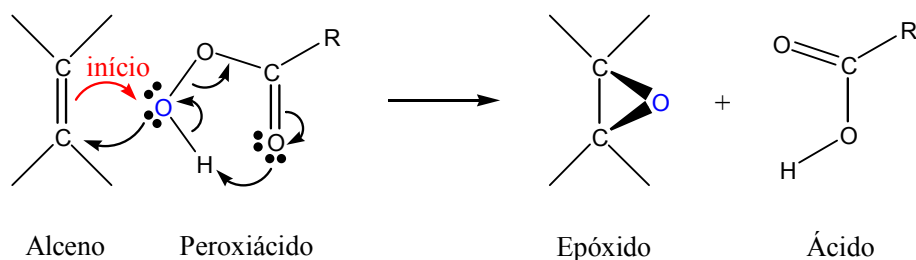
Esquema 2.3.21. Orientação na formação de halidrina

Halogênios na presença de água ficam em equilíbrio com os correspondentes ácidos hipohalosos (HOX); a formação de halidrinhas corresponde a uma adição de HOX à dupla ligação, e há ainda alguma controvérsia a respeito do mecanismo desta reação. Mas podemos dizer, pelo resultado da orientação observada, que a reação se inicia pela adição de um halogênio positivo, venha ele de X₂ ou de HOX.

Epoxidação

A epoxidação é a formação de um epóxido por oxidação de um alceno. O meio mais simples de conseguir essa transformação é por tratamento da olefina com um peroxiácido, geralmente em solução em diclorometano ou clorofórmio.

Os peroxiácidos são reagentes eletrofilicos, que **iniciam** a reação ligando-se aos elétrons π das olefinas; a reação se dá, aparentemente, em uma única etapa, porque não ocorre nenhuma alteração estereoquímica da relação entre os substituintes da olefina.



Esquema 2.3.22. Epoxidação

Imaginamos que a reação se inicia pela captura dos elétrons π da olefina para explicar o fato de que alcenos mais substituídos em geral são mais reativos: considere que o efeito doador dos grupos alquilos (em relação ao hidrogênio) faz com que os alcenos mais substituídos sejam mais “ricos em elétrons”, ou “bases de Lewis mais fortes”; se isto os torna mais reativos, deve ser porque o peroxiácido é um reagente eletrofílico.

Você pode, talvez, se perguntar *em qual orbital do oxigênio entram os elétrons da olefina*, já que o oxigênio tem todos os orbitais da esfera de valência preenchidos. Lembre-se que devemos falar de orbitais **moleculares**; a explicação normalmente oferecida é que os elétrons π da olefina (HOMO do dieno) estabelecem ligação com o orbital **antiligante** σ^* (da ligação O - O do peroxiácido), que tem energia baixa comparado com outros orbitais σ^* .

Observação: os termos *perácido* e *peroxiácido* são ambos usados na literatura (assim como os próprios nomes das substâncias, ácido *peracético* e ácido *peroxiacético*, ácido *perfórmico* e ácido *peroxifórmico*, etc.). A forma mais extensa, *peroxiácido*, parece ser considerada mais correta, mas você precisa conhecer as duas para poder compreender os textos que usam as formas mais abreviadas.

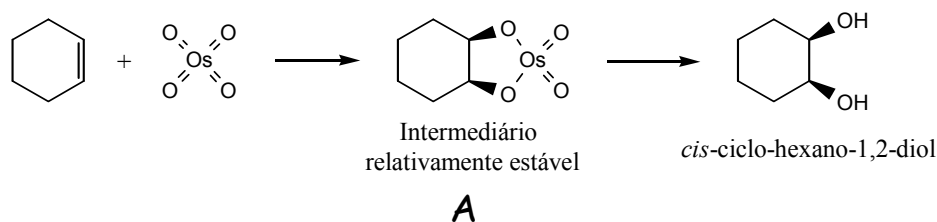
Muitos peroxiácidos são utilizados para fazer a epoxidação, entre eles os ácidos peroxibenzóico, monoperoxiftálico, *m*-cloroperoxibenzóico, etc. Este último é muito popular em virtude de ser comercialmente acessível, devido a sua relativa estabilidade.

Muitos peroxiácidos são preparados no próprio meio reacional, tratando os ácidos correspondentes com água oxigenada (peróxido de hidrogênio, H_2O_2).

Formação de glicóis

O reagente mais eficaz para fazer a hidroxilação de alcenos formando glicóis¹⁰⁶ é o tetraóxido de ósmio, OsO_4 . Os rendimentos são geralmente muito altos e os produtos são muito puros. Os dois oxigênios ligam-se simultaneamente aos carbonos, dando origem a glicóis *cis*.

O éster cíclico **A** que se forma nesta reação é um intermediário e pode ser isolado, mas ele é usualmente decomposto em solução por sulfito de sódio ou outros reagentes.

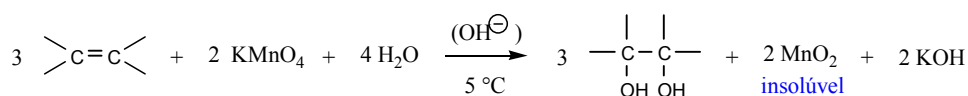
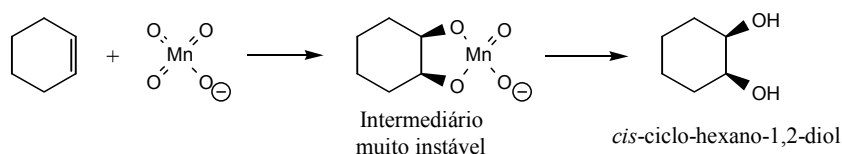
Esquema 2.3.23. Hidroxilação com OsO_4

¹⁰⁶ Glicóis são di-álcoois vicinais.

O problema é que o tetraóxido de ósmio é um reagente **extremamente tóxico e extremamente caro**. Esta reação só é feita para quantidades muito pequenas de substrato, e para substratos muito valiosos.

É possível também usar pequenas quantidades de tetraóxido de ósmio, que age como catalisador, adicionando oxidantes apropriados (para reoxidar o ósmio a tetraóxido no meio reacional), como, por exemplo, H_2O_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, etc.

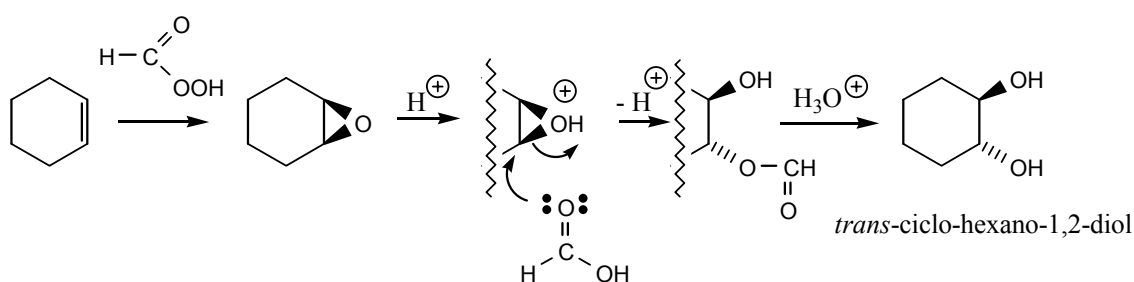
Mas o meio mais simples e barato de resolver esse problema é usar permanganato de potássio em meio alcalino em lugar de tetraóxido de ósmio.



Esquema 2.3.24. Hidroxilação com KMnO_4

O permanganato de potássio é conhecido e utilizado há muito mais tempo, mas ele é um oxidante bem mais forte e pode dar origem a mais subprodutos (diminuindo o rendimento do glicol desejado). É importante fazer a reação a frio (pouco acima de 0°C), bem diluída em água e utilizando meio alcalino; a base é importante na decomposição do intermediário para dar o glicol (na ausência de base, a decomposição pode seguir outros caminhos, resultando em produtos mais oxidados, como compostos carbonílicos, etc.).

Uma maneira bem diferente de fazer a hidroxilação de alcenos é oxidá-los com ácido peroxifórmico. Forma-se, inicialmente, o epóxido, como com outros peroxiácidos; como o ácido fórmico existente no meio reacional é, porém, um ácido relativamente forte, provoca a abertura do epóxido para formar o monoformiato do 1,2-diol, e depois, por hidrólise, o diol.



Esquema 2.3.25. Hidroxilação com ácido peroxifórmico

O diol assim obtido tem, diferentemente dos anteriores, estereoquímica *trans*.

Adição de alcenos – polimerização

A polimerização consiste na união de grande número de moléculas umas às outras, para formar moléculas gigantes (macromoléculas). O composto assim formado

chama-se **polímero**, uma palavra formada por elementos de composição de origem grega (*poly*, muitos + *méros*, parte, significando, portanto, *muitas partes*).¹⁰⁷

Existem muitos tipos diferentes de polímeros, e as reações que os produzem podem ser radiculares ou iônicas, envolvendo muitos tipos de substratos, ou monômeros (*mono* significa *um*; também é de origem grega; aproveite para refletir sobre o significado de *dímero*, *trímero*, *tetrâmero*, etc.).

Os **polímeros sintéticos**¹⁰⁸ (produzidos pelo ser humano) constituem os materiais que chamamos comumente de **plásticos**¹⁰⁹, que têm grande importância na sociedade atual. Alguns polímeros, devido a suas propriedades, recebem outras denominações, como *borrachas*, *gomas*, *colas*, etc.

Os alcenos polimerizam-se com grande facilidade, precisando apenas de uma pequena quantidade de um iniciador de radicais (isto é, uma substância que forma radicais facilmente). O radical adiciona-se ao alceno, **sendo que o produto formado é também um radical**. É claro que este novo radical pode novamente adicionar-se a um alceno, e o processo pode ir se repetindo até que vários milhares de moléculas de alceno tenham se juntado à molécula inicial, formando uma molécula gigante.

É natural que os textos comecem este assunto de polimerização de alcenos apresentando a polimerização do etileno, que é o alceno mais simples. No entanto, devemos compreender que o etileno é relativamente difícil de polimerizar, pois:

- a) O etileno é um gás; sua polimerização requer o uso de pressão e aquecimento, o que naturalmente exige um equipamento de certa complexidade.
- b) Os radicais que se formam na reação de polimerização do etileno são radicais primários, que não se formam com tanta facilidade como os secundários (ou alílicos, benzílicos, etc.) que ocorrem na polimerização de outros alcenos.

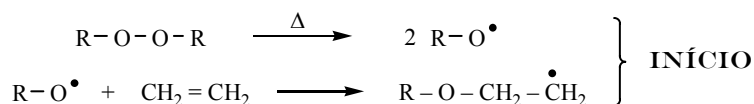
De qualquer forma, aquecendo-se etileno a temperaturas entre 100 e 280 °C, sob pressão de 1.000 a 3.000 atm, na presença de um peróxido orgânico (catalisador), obtém-se **polietileno** (em inglês, **polyethylene**), o material do qual são feitos os sacos de plástico comuns.

A reação se inicia pela formação de um radical por ruptura da ligação O – O do peróxido; a reação (de adição) deste radical a uma molécula de etileno gera o primeiro radical primário.

¹⁰⁷ Compreender o significado de elementos de composição de origem grega, latina, árabe, etc., pode ajudá-lo em muitas ocasiões: ajuda a lembrar o significado de uma palavra, a descobrir o significado de uma palavra desconhecida, etc. Mas é preciso um certo cuidado porque muitos desses elementos de composição são muito parecidos com outros que têm significado bem diferente; aqui, por exemplo, *poli* (do grego *polys*) significa *muitos*; em várias outras palavras, este elemento tem este mesmo significado, mas em outras, *polis* (do grego *pólis*) significa *cidade*: Jardinópolis, policlínica, acrópole, necrópole, megalópole, própolis.

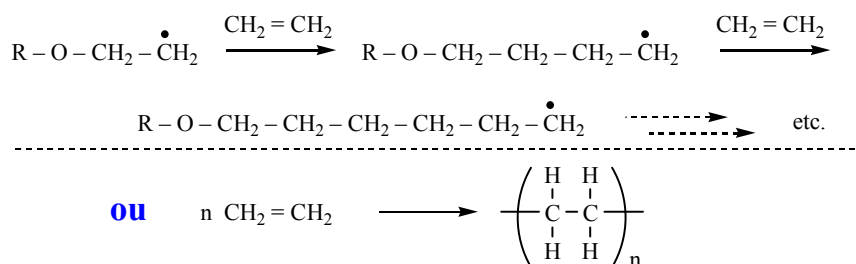
¹⁰⁸ Existem também polímeros naturais, que têm grande importância como materiais para várias aplicações: celulose (a base da madeira, do papel, dos fios de algodão, etc.) e amido são exemplos ilustrativos.

¹⁰⁹ “Plástico” era um adjetivo usado para qualificar materiais que sofrem facilmente deformações permanentes, permitindo que eles pudessem ser moldados (como a argila, ou a “massinha de modelar” usada pelas crianças). Neste sentido, plástico seria o oposto de elástico. O adjetivo começou a ser usado para certos polímeros porque, em determinada fase de sua fabricação, eles constituíam uma “matéria plástica”, que podia ser moldada em formas adequadas; naturalmente, esses materiais só têm utilidade porque logo depois eles perdem suas propriedades plásticas e se tornam elásticos, conservando a forma que lhes foi dada.



Esquema 2.3.26. Formação de radicais: etapas iniciais

Uma vez formado um radical, ele pode agora adicionar-se a outra molécula de alceno; como o produto também é um radical, pode adicionar-se a mais alceno, provocando uma cadeia de reações que resulta em uma molécula muito grande, com massa molar que pode chegar a vários milhões.



n varia, normalmente, de 1.000 a 50.000

Esquema 2.3.27. Formação de polietileno

De forma semelhante, o propeno (propileno) dá origem ao polipropileno. São também muito usados, como **monômeros**, alcenos substituídos: cloreto de vinilo, também chamado de *cloro de vinilo*, dá origem ao poli(cloreto de vinilo), também conhecido como PVC (abreviatura do nome em inglês, poly (vinyl chloride)); tetrafluoroetileno dá origem ao politetrafluoroetileno (PTFE ou Teflon).

Problema 2.3.16. Represente as equações químicas correspondentes à preparação de PVC e de Teflon.

Halogenação alílica

Um carbono sp^3 ligado a um dos carbonos sp^2 de um alceno ocupa uma posição chamada de **alílica**; os hidrogênios ligados a esse carbono são **hidrogênios alílicos**, qualificativo que também se aplica a outros substituintes.

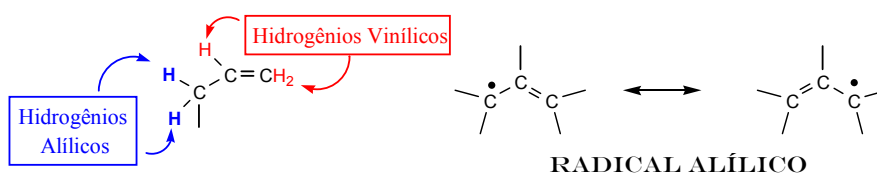
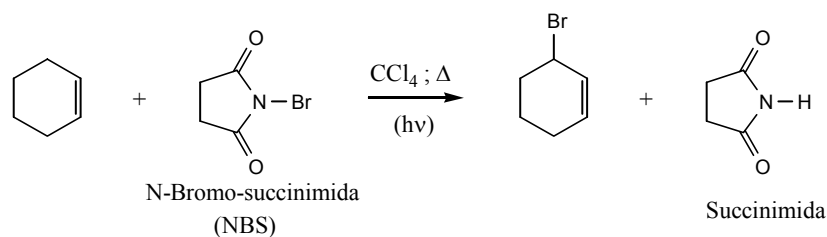


Figura 2.3.3. Hidrogênios alílicos e radical alílico

A posição alílica é especial devido à grande estabilidade dos radicais alílicos: os hidrogênios alílicos podem ser removidos com relativa facilidade por vários tipos de radicais, para formar radicais alílicos; como consequência, esses hidrogênios podem ser facilmente substituídos.

A maneira mais simples de fazer uma halogenação alílica é por tratamento do alceno com **N-bromo-succinimida**, representada comumente pela abreviatura NBS.



Esquema 2.3.28. Halogenação alílica com NBS

Uma maneira bastante simples de fazer esta reação consiste em aquecer uma solução do alceno em tetracloreto de carbono (CCl_4) a refluxo¹¹⁰, na presença de NBS: tanto a NBS como a succinimida formada são praticamente insolúveis em CCl_4 , mas NBS é mais densa e a succinimida é menos densa do que CCl_4 . Pode-se perceber que a reação terminou porque o sólido insolúvel fica boiando no líquido.

Ozonólise

A **ozonização** consiste na reação de um alceno com ozônio, O_3 . Forma-se inicialmente um produto de adição chamado de **molozonídeo**, que rapidamente sofre um rearranjo transformando-se no **ozonídeo**.

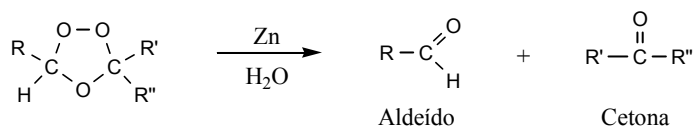


Esquema 2.3.39. Ozonização

Os ozonídeos são relativamente estáveis: podem ser isolados e analisados de diversas maneiras; *são, porém, compostos perigosos!* Apesar de muitos ozonídeos terem sido preparados, purificados, destilados, etc., pode facilmente ocorrer uma **explosão** quando se tenta manipular um ozonídeo em forma pura. Dissolvidos em algum solvente eles são bem menos perigosos, mas é conveniente ter muito cuidado com esses compostos, jamais trabalhando com quantidades muito grandes.

Devido a essa periculosidade os ozonídeos são geralmente reduzidos (ou oxidados) logo em seguida à sua formação, acrescentando algum agente redutor (ou oxidante) às soluções que os contêm. Como esse processo provoca a quebra da molécula em dois fragmentos, o processo como um todo é chamado de **ozonólise**.

A redução de um ozonídeo dá origem a dois compostos carbonílicos (um composto carbonílico é um aldeído ou uma cetona) de acordo com a substituição previamente existente no alceno.



Esquema 2.3.30. Redução de ozonídeos

¹¹⁰ Luz visível geralmente ajuda esta reação; é bem conveniente fazer o “aquecimento” para o refluxo acendendo uma lâmpada de 100 W bem próximo ao balão. Para volumes grandes de líquido, naturalmente, este calor pode ser insuficiente para fazer o líquido ferver, exigindo uma manta de aquecimento ou banho de óleo.

Esta reação é usada hoje, especialmente, para fins preparativos. No passado, porém, ela teve enorme importância analítica, para determinação da posição da dupla ligação em alcenos.

Problema 2.3.17. Que composto(s) devemos obter por ozonólise de 1-buteno? E por ozonólise de 2-buteno?

Problema 2.3.18. Quais dos seguintes compostos dariam origem à formação de acetona (propanona) por ozonólise: 2-metil-octeno-1; 2-metil-octeno-2; 2-metil-octeno-3?

Análise dos Alcenos

*

1. Descoramento da solução de Br_2 em CCl_4

2. Descoramento da solução de KMnO_4 a frio

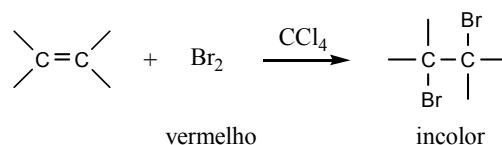
3. Solubilidade em H_2SO_4

Esquema 2.3.31. Análise dos alcenos

Observe que não se pode distinguir um alceno de um alcino por estes testes.

Os testes enumerados acima são os mais simples para alcenos. É preciso levar em conta, porém, que esses testes podem dar resultado positivo para outros compostos, por isso é preciso efetuar todos os três testes para ter uma certeza razoável de que o composto é um alceno; uma certeza “absoluta” apenas poderia ser conseguida com muitos outros testes.

A solução de bromo em CCl_4 é *vermelha* (a cor do bromo) e reage rapidamente com alcenos, tornando-se *incolor*.



Esquema 2.3.32. Descoramento de $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$

Um composto carbonílico (aldeído ou cetona) também descora a solução de bromo, mas através de uma reação de substituição que forma também HBr ; o HBr é um gás praticamente insolúvel em CCl_4 , e sairá da solução. Você poderá talvez observar a formação de bolhas, mas um teste bem eficiente para HBr é exalar o ar de seus pulmões no interior do tubo de ensaio: o ar úmido provocará, com HBr , a formação de uma névoa branca bem visível. Se o composto testado for um alceno, obviamente, não haverá névoa.

Outra reação muito rápida é o descoramento da solução de KMnO_4 a frio. Qual é a reação que ocorre? Este teste dá positivo também para aldeídos.

A solubilidade em ácido sulfúrico concentrado é também um teste valioso; mas lembre-se que os compostos orgânicos que contêm oxigênio (álcoois, aldeídos, etc.) são também solúveis em H_2SO_4 concentrado.

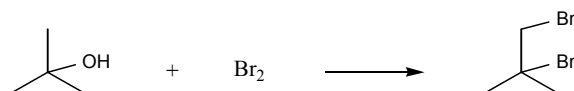
Problema 2.3.19. Que compostos orgânicos você conhece e sabe que não se dissolvem em ácido sulfúrico concentrado?

Como você percebeu, não há um teste simples e 100 % seguro para decidir se um composto é um alceno ou não. Em geral, a análise química é assim; é preciso acumular grande número de resultados para chegar a uma conclusão satisfatória. Não despreze, porém, um teste ou um resultado apenas por ele não ser conclusivo: testes positivos com Br_2 e com KMnO_4 certamente demonstram que o composto em questão não é um alceno, nem um haleto de alquila, etc.; sabendo usar, a indicação é valiosa mesmo sendo inconclusiva.

Problemas

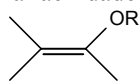
1. Compare o esquema 2.3.2 (Desidratação de álcoois) com o esquema 2.3.14 (Adição direta de água). Podemos dizer que a adição de água a alcenos (catalisada por H_2SO_4 , por exemplo) é o inverso da desidratação de álcoois (promovida por H_2SO_4 , por exemplo)? Neste caso, como seria possível fazer a reação ocorrer no sentido que desejamos?

2. A reação abaixo foi descrita na literatura como um método conveniente para preparar 1,2-dibromo-2-metilpropano.

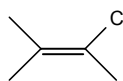


Aquece-se o *tert*-butanol a refluxo e adiciona-se bromo gota a gota; no início é preciso adicionar apenas uma gota e esperar que a cor do bromo desapareça; depois adiciona-se mais uma gota e espera-se; o tempo para descoloração vai ficando cada vez mais curto, e logo se pode adicionar o bromo (gota a gota, sempre) a uma velocidade razoável. Sugira um mecanismo para esta reação, mostrando os produtos formados e justificando. Considere que *tert*-butanol normalmente contém pequena quantidade de água, que pode reagir com bromo formando ácidos (reveja esta reação em seus livros de química geral e/ou inorgânica).

3. (a) Por quê os éteres enólicos geralmente sofrem hidrólise com grande facilidade na presença de ácidos? *Sugestão: observe o esquema 2.3.14 e a figura 1.4.21.* (b) Você esperaria que cloretos vinílicos sofressem hidrólise com a mesma facilidade?



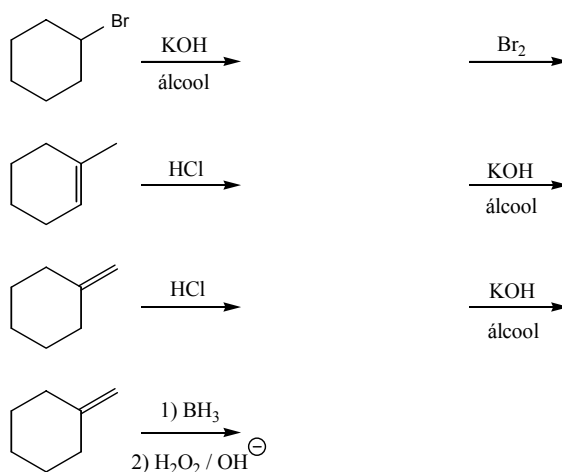
Éter enólico



Cloreto vinílico

4. Sugira uma maneira de transformar buteno-1 em *trans*-buteno-2.

5. Escreva as fórmulas dos produtos principais que devemos esperar obter das seguintes reações:



6. Dispondo de ciclopentanol, como se poderia preparar *cis*-ciclopentano-1,2-diol? E *trans*-ciclopentano-1,2-diol?

7. No catálogo da Aldrich de 2003-2004 o 1-heptanol custa US\$ 16,00 / 100 g, enquanto que o 2-heptanol (racêmico) custa US\$ 54,90 / 100 g. Sugira uma maneira de transformar 1-heptanol em 2-heptanol.



Parte Suplementar de 2.3

Estabilidade Relativa dos Alcenos

Para o químico é muito útil manter sempre presente na memória que os alcenos mais substituídos são mais estáveis (no sentido de que têm menor conteúdo de energia potencial). Com esta informação podemos explicar vários aspectos do comportamento dos alcenos e de sua formação. Quando falamos, páginas atrás, da hidrogenação dos alcenos, apresentamos dados experimentais que demonstram o aumento da estabilidade com o aumento da substituição. Esta informação de origem experimental é, geralmente, suficiente para os principais usos que fazemos dela; mas temos, freqüentemente, forte necessidade de saber as razões que determinam essa ordem de estabilidade, mesmo quando essas razões não tenham aplicação ou utilidade direta para aumentar a qualidade ou eficiência do uso que se faz da informação experimental.

Há três argumentos diferentes para explicar a estabilidade relativa dos alcenos, baseados em:

1. Congestionamento estérico
2. Hiperconjugação
3. Energias de dissociação das ligações

Examinaremos separadamente cada um deles.

1. Congestionamento estérico

Grupos relativamente volumosos, quando fazem parte da mesma molécula, freqüentemente sofrem mútua repulsão. Os comprimentos e os ângulos normais das ligações, comumente, forçam grupos maiores a se aproximarem a um ponto em que eles se repelem uns aos outros, acrescentando energia potencial à molécula.

Se você se lembrar de que os ângulos entre as ligações dos carbonos sp^3 são de $\approx 109,5^\circ$ e os ângulos entre as ligações dos carbonos sp^2 são de $\approx 120^\circ$, você percebe logo que essa repulsão entre grupos volumosos pode variar bastante conforme a posição da dupla na molécula de um alceno.

Considere as duas moléculas de alcenos representadas na figura 2.3.4 a seguir, que diferem apenas pela posição da dupla ligação.

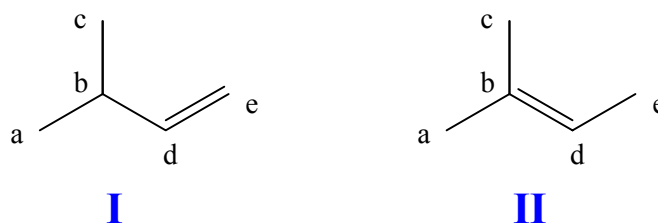


Figura 2.3.4. Dois alcenos isômeros

Observe em especial os dois grupos metilos ligados ao carbono *b*, os grupos *a* e *c*. Podemos ver que esses dois grupos estão mais próximos um do outro (e, portanto, sofrendo maior repulsão mútua) no composto I do que no composto II: em I o ângulo $\overline{abc}$ é de $109,5^\circ$, enquanto que em II é de 120° .

É claro que, em contrapartida, os hidrogênios ligados ao carbono *e* estão mais próximos um do outro em II, mas os hidrogênios são muito menores do que os grupos alquilo, e a repulsão entre eles é, conseqüentemente, bem menor.

Podemos, para verificar qual alceno seria mais estável, ignorar os hidrogênios e considerar apenas os ângulos entre ligações que envolvam carbonos. O conjunto completo para os compostos I e II está na tabela 2.3.3.

Tabela 2.3.3. Ângulos entre as ligações de I e II

Ângulo	I	II
$\overline{abc}$	$109,5^\circ$	120°
$\overline{abd}$	$109,5^\circ$	120°
$\overline{cbd}$	$109,5^\circ$	120°
$\overline{bde}$	120°	120°

A conclusão é, claramente, que o composto II tem ângulos maiores do que o composto I e, portanto, deve ser mais estável por apresentar menor repulsão entre grupos volumosos. Este foi um exemplo que examinamos, mas você pode perceber facilmente que as conclusões podem ser generalizadas sem dificuldade: duplas mais substituídas (dentro do mesmo esqueleto carbonado básico) implicam em maior número de **carbonos** ligados aos carbonos sp^2 , claramente com ângulos maiores entre grupos volumosos.

2. Hiperconjugação

No capítulo 1.4 referimo-nos à hiperconjugação como um fenômeno que resulta da interação de um orbital σ com um orbital *p* vazio ou parcialmente preenchido. Em um alceno não há orbitais *p* vazios nem parcialmente preenchidos, mas há duas maneiras de contornar essa objeção para justificar uma possível hiperconjugação em alcenos:

- a) **Separação de cargas.** Pode haver hiperconjugação entre o orbital π do alceno e os orbitais σ vizinhos se imaginarmos uma separação de cargas, de forma semelhante à ressonância proposta para os dienos conjugados (capítulo 1.4):

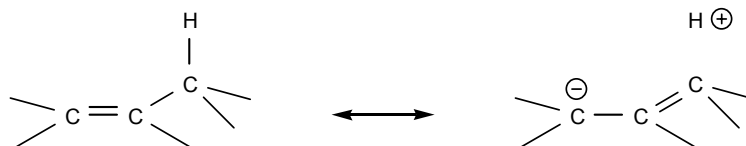


Figura 2.3.5. Hiperconjugação com separação de cargas

- b) **Participação do orbital antiligante π^* .** Uma outra possibilidade, que se assemelha mais estreitamente com a estabilização de carbocátions por hiperconjugação, resulta da interação entre o orbital σ com o orbital antiligante π^* .

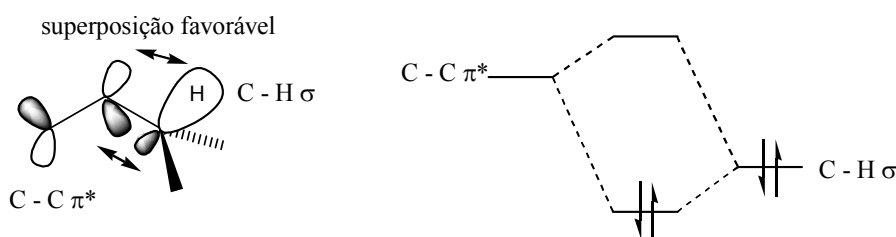


Figura 2.3.6. Hiperconjugação com orbital π^*

Em qualquer caso, se há possibilidade de hiperconjugação, então há estabilização; olefinas mais substituídas apresentam maiores possibilidades de hiperconjugação (porque têm mais ligações C - H ou C - C em posição apropriada), portanto são mais estáveis.

3. Energias de dissociação das ligações

Este aspecto é mais difícil de compreender porque temos que considerar muitos valores diferentes “variando” ao mesmo tempo, o que tende a nos confundir bastante. Tente raciocinar da seguinte forma, para simplificar as coisas: para comparar dois alcenos isômeros, que diferem apenas pela posição da dupla, podemos imaginar que estamos “convertendo” um no outro, e verificar a *variação* das energias de dissociação das ligações que ocorre nessa conversão. Além disso, ao invés de imaginar que estamos mudando a dupla de posição, fica bem mais simples imaginar que estamos deixando a dupla no lugar e estamos *trocando os grupos substituintes de posição*. Por exemplo, podemos imaginar que transformamos 1-buteno em *trans*-2-buteno trocando de lugar os grupos CH_3 e H assinalados na figura 2.3.7.

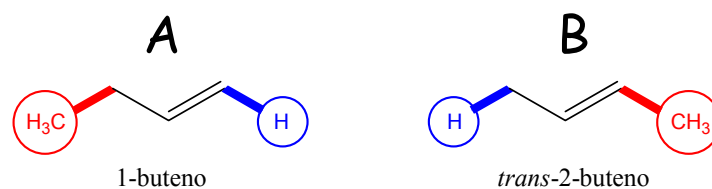


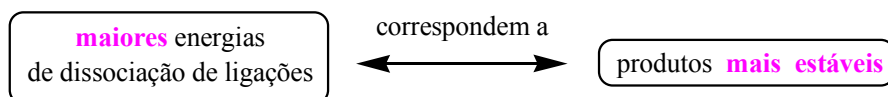
Figura 2.3.7. “Conversão” de isômeros por transposição de grupos substituintes

Observe as ligações assinaladas: o hidrogênio está ligado a um carbono sp^2 em A, e a um carbono sp^3 em B; o grupo CH_3 (um carbono sp^3), inversamente, está ligado a um carbono sp^3 em A e a um carbono sp^2 em B. As energias de dissociação dessas ligações são, em geral, diferentes: ao fazer o balanço das variações que ocorrem nessas

“conversões” verificamos que os alcenos mais substituídos (como B) apresentam um **total** (soma das energias de dissociação de suas ligações) **maior** do que o total dos alcenos menos substituídos (como A).

Este é um momento apropriado para lembrar que a energia de dissociação de uma ligação é a energia que é necessário **fornecer** para quebrar a referida ligação. Compostos com **maiores** valores de energia de dissociação das ligações estão, portanto, em **menores** níveis de energia ou, em outras palavras, são **mais estáveis** (no sentido que estamos usando aqui).

Para lembrar mais facilmente:



Quando tentamos, porém, fazer efetivamente os cálculos, deparamo-nos com uma complicação extraordinária: os valores de energia de dissociação das ligações, sejam ligações C – C ou C – H, variam muito conforme a estrutura da molécula. Não há como estabelecer valores médios para usar, temos que procurar os valores mais próximos que pudermos encontrar comparando nossa estrutura com várias outras de alguma tabela, e usar o valor que corresponda ao caso mais semelhante.

A tabela da figura 2.3.8 já foi construída de modo a facilitar nossas operações. As setas mostram o sentido das operações necessárias para “converter” um alceno menos substituído em um alceno mais substituído.

Ligação	D ⁰	diferenças	Ligação	D ⁰	diferenças
H ₂ C = $\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{H}$	444		H ₂ C = $\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_3$	406	
H ₃ C – H	438	-6	H ₃ C – CH ₃	376	+30
CH ₃ CH ₂ – H	420	-24	CH ₃ CH ₂ – CH ₃	355	+51
(CH ₃) ₂ CH – H	401	-43	(CH ₃) ₂ CH – CH ₃	351	+55
(CH ₃) ₃ C – H	390	-54	(CH ₃) ₃ C – CH ₃	339	+67

Figura 2.3.8. Energias (kJ/mol) envolvidas na “conversão” alceno menos substituído → alceno mais substituído

Observe como as diferenças (em valor absoluto) de energia envolvidas na transposição do carbono são maiores do que as correspondentes diferenças envolvidas na transposição de hidrogênio. É isto que determina que os alcenos mais substituídos sejam mais estáveis.

Isto fica mais claro se você examinar o exemplo da figura 2.3.9. Nesta figura foram usados os valores correspondentes às estruturas mais semelhantes que podemos encontrar na tabela acima.

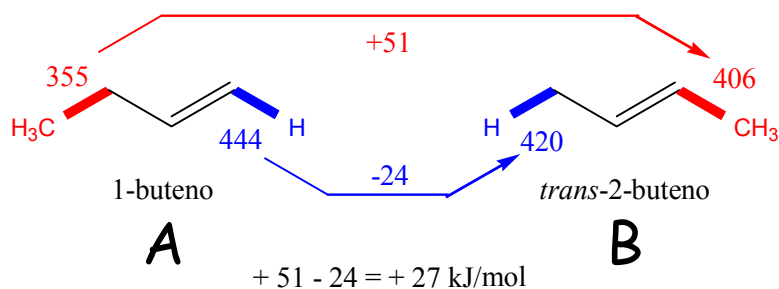


Figura 2.3.9. Comparação pelas energias de dissociação das ligações

Este cálculo sugere que o *trans*-2-butenos B seria mais estável do que o 1-butenos A por uma diferença de 27 kJ/mol. Comparando, porém, os calores de formação ou os calores de hidrogenação (tabela 2.3.4) vemos que a diferença real é de apenas 12 kJ/mol.

Tabela 2.3.4. Calores de formação e de hidrogenação para butenos

	ΔH_f^0 (gás) kJ/mol	Calor de hidrogenação kJ/mol
	0,1	126
	-7,1	119
	-11,4	114
	-125,6	- - -

Considere ainda que, por este processo, não encontraríamos diferença alguma entre *cis*- e *trans*-2-butenos.

Este método de comparação das energias de dissociação das ligações não é realmente muito apropriado para esta finalidade. Como nosso objetivo aqui seria comparar grande número de casos, e como não há valores médios confiáveis, ficaríamos com imensas tabelas de dados para manipular. Seria muito trabalho para pouca conclusão. Ainda por cima, a incerteza envolvida nesses dados (veja a parte suplementar do capítulo 1.2) é de ordem a causar sérias dúvidas em nossas conclusões.

Finalmente, a explicação de estabilidade relativa dos alcenos através das diferenças de energia de dissociação das ligações tem forte característica de “transferência de problema”. Afinal, você facilmente poderia começar a questionar: por quê as energias de dissociação das ligações são tão diferentes?

Após todas essas considerações, podemos concluir que há realmente várias razões para que os alcenos mais substituídos sejam mais estáveis. No entanto, essas razões implicam em valores pequenos de energia, pois não há grande diferença de energia entre os vários alcenos.



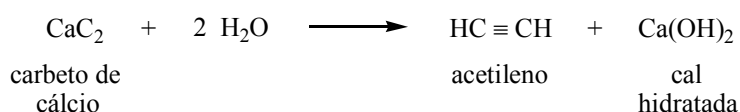
Capítulo 2.4

Alcinos ou Acetilenos

Alcinos são os hidrocarbonetos que contêm uma tripla ligação carbono – carbono, $C \equiv C$, com fórmula geral C_nH_{2n-2} . Como os alcenos, os alcinos são também insaturados e, por isso, sofrem facilmente reações de adição, e os métodos para prepará-los (uma parte, pelo menos) envolvem reações de eliminação (que geram insaturações).

O acetileno, C_2H_2 , é o alcino mais simples. Trata-se de um gás de grande importância que foi descoberto em 1836, na Inglaterra, por Edmund Davy (primo do famoso químico Humphry Davy). Inicialmente considerado apenas uma curiosidade de laboratório, logo ganhou grande utilidade como combustível para iluminação (em queimadores apropriados, o acetileno produz luz muito mais clara do que qualquer outro combustível), como combustível para soldas, e como matéria prima para a indústria química.

Ao contrário dos demais alcinos, o acetileno pode ser preparado facilmente a partir de carvão mineral (coque): reação do carvão com óxido de cálcio (cal *viva*, ou cal *virgem*) em um forno elétrico (alta temperatura é requerida) produz carbeto de cálcio, CaC_2 ; ¹¹¹ o carbeto de cálcio (um produto sólido), ao reagir com água, produz acetileno.



Esquema 2.4.1. Preparação de acetileno a partir de carbeto de cálcio

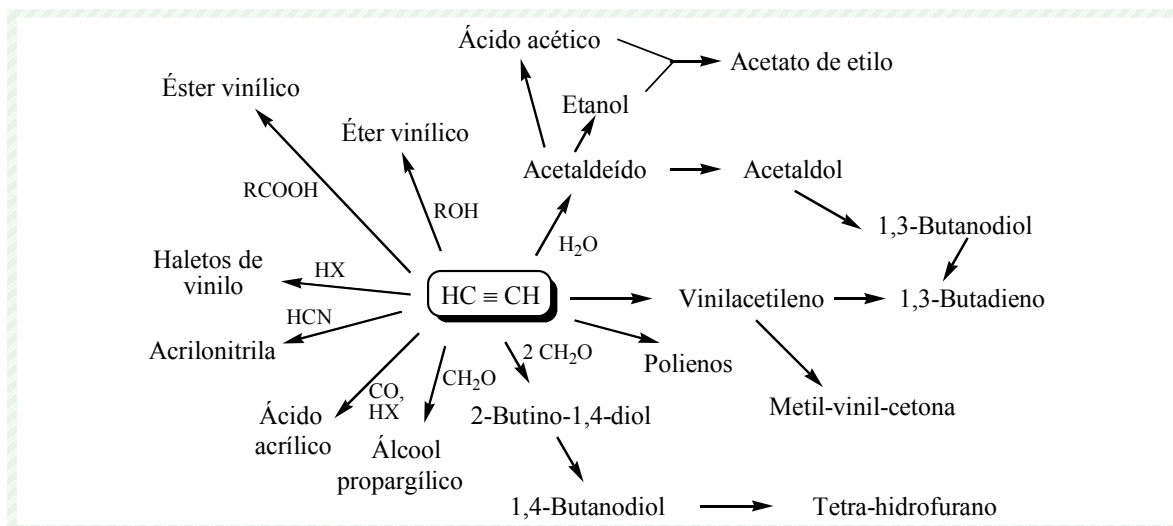
Existem outros métodos, também especiais, para preparar acetileno, incluindo reação de metano com oxigênio em condições apropriadas, reação a partir dos elementos (carbono e hidrogênio), etc.

Uma propriedade pouco comum do gás acetileno é que ele pode se decompor com relativa facilidade quando **comprimido**, causando explosões muito violentas e perigosas. Por isso ele não é comercializado na forma de cilindros de alta pressão como o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, etc.; são usados cilindros de baixa pressão (semelhantes aos bujões de gás de cozinha, mas geralmente maiores) que contêm um material absorvente tipo lã de vidro, e *acetona*. O acetileno é muito solúvel em

¹¹¹ O carbeto de cálcio era antigamente chamado de *carbureto*, da mesma forma que se dizia *sulfureto* ao invés de *sulfeto*, *cianureto* ao invés de *cianeto*, etc.

acetona quando ligeiramente comprimido, e isto permite que grande quantidade de gás seja armazenada sem usar pressões altas.

Alguns autores afirmam que o acetileno é o mais importante de todos os materiais de partida para síntese orgânica. Na figura 2.4.1 são mostradas esquematicamente algumas das várias substâncias que são ou já foram preparadas industrialmente a partir do acetileno.



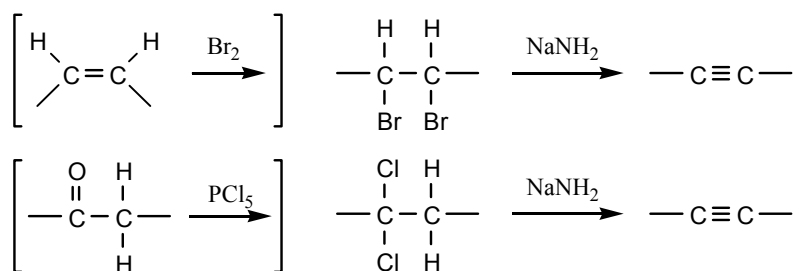
Esquema 2.4.2. Usos industriais do acetileno como matéria prima

Problema 2.4.1. Refaça o esquema 2.4.1, escrevendo as fórmulas das substâncias em lugar dos nomes.

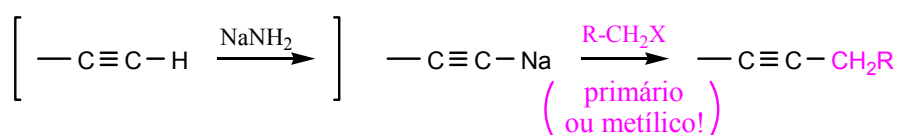
Ao estudarmos as propriedades dos alcinos, deparamo-nos com a necessidade de considerarmos os alcinos *terminais* (aqueles que têm a tripla ligação na extremidade da cadeia carbônica) como uma classe especial: os hidrogênios ligados a carbono sp são bem mais ácidos do que os demais hidrogênios de cadeias carbônicas, e isto confere propriedades distintas aos alcinos terminais: esses hidrogênios podem, por exemplo, ser substituídos por um metal ao tratar o acetileno com uma base suficientemente forte, como NaNH_2 ; o organometálico assim formado pode, entre outras coisas, fazer reações de substituição em haletos de alquila. Veja como o acetileno é especial também sob esse aspecto: é o único alcino que tem dois hidrogênios nos carbonos da mesma tripla ligação.

Preparação dos Alcinos

1. Desidroalogenação de di-haletos vicinais ou geminais



2. Reação de acetiletos metálicos com haletos primários (ou metílicos)

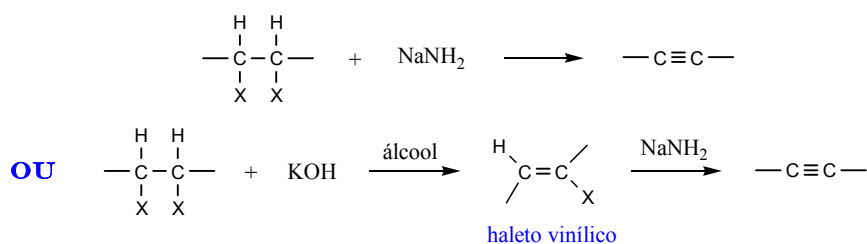


Esquema 2.4.3. Alguns métodos de preparação de alcinos

Desidroalogenação de di-haletos de alquilo

Quando temos dois halogênios na mesma molécula, havendo hidrogênios em posições apropriadas, é possível fazer duas vezes a eliminação de HX conforme estudamos na preparação de alkenos. O resultado pode ser um alcino, um aleno ou algum outro dieno. Com di-haletos vicinais ou geminais, o alcino é geralmente o produto principal.

Os di-haletos vicinais podem ser preparados facilmente a partir de alkenos (como é mesmo essa preparação?), e temos aí um método muito prático de transformar alkenos em alcinos.



Esquema 2.4.4. Desidroalogenação de di-haletos vicinais

Em geral, quando tratamos um di-haleto vicinal com uma base relativamente fraca (como KOH em álcool), o produto obtido é um haleto vinílico, que é pouco reativo e resiste ao ataque de KOH; para fazer a segunda eliminação requer-se uma base mais forte, como o amideto¹¹² de sódio. A menos que estejamos interessados no

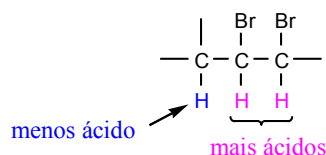
¹¹² O nome “amideto de sódio” soa um pouco estranho porque está fora dos padrões normalmente usados para esses nomes; provavelmente resulta de algum erro ou engano por parte de quem fez as primeiras traduções. Em inglês se diz “sodium amide”; normalmente, a terminação “ide” do inglês é traduzida para “eto” em português, o que resultaria em “ameto de sódio” (e não *amideto*!). Caso o som de “ameto” fosse considerado intoleravelmente desagradável, poderíamos considerar “amoneto” como substituto, mas

haleto vinílico, não há vantagem em fazer a reação em duas etapas¹¹³; podemos tratar o di-haleto já com dois equivalentes de amideto de sódio ou de lítio, e obter diretamente o alcino.

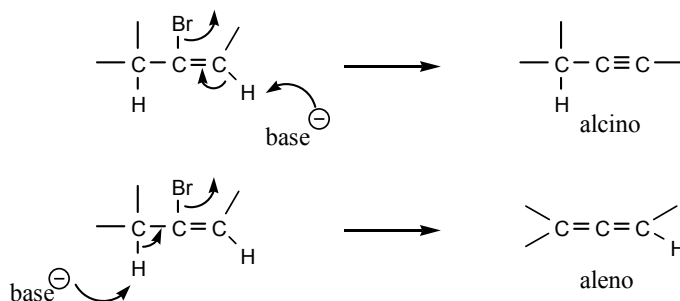
Problema 2.4.2. Proponha um mecanismo para explicar a formação de estilbeno ao tratar o dibrometo com amideto de sódio, como mostrado na nota 113.

Para um conhecimento geral superficial sobre o assunto, o que foi dito até este ponto é suficiente. Mas se você estiver efetivamente considerando a hipótese de preparar algum alcino no laboratório, é conveniente considerar mais os aspectos mostrados nos próximos parágrafos.

A ocorrência da eliminação de HX da maneira indicada é freqüentemente justificada pela acidez relativa dos hidrogênios; o carbono ligado a um halogênio suporta melhor a carga negativa (que se desenvolve quando o hidrogênio está saindo como H⁺), e por isso o hidrogênio de um dos carbonos que contém halogênio é preferido pela base, dirigindo a eliminação para a posição indicada.



No entanto, este aspecto só é relevante para a *primeira* eliminação; o produto formado na primeira fase é um haleto vinílico, bem menos reativo, e pode não haver mais hidrogênio ligado a carbono que contenha halogênio. Pode então ocorrer uma competição entre a formação de um alcino e de um aleno.

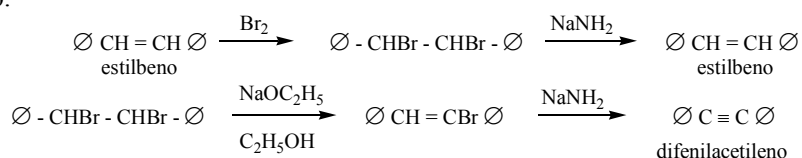


Esquema 2.4.5. Competição para formação de alcino ou aleno

Em muitos casos ocorre a preferência pela formação do alcino, o que geralmente se justifica pela maior estabilidade do alcino em relação ao aleno¹¹⁴. Mas nem sempre.

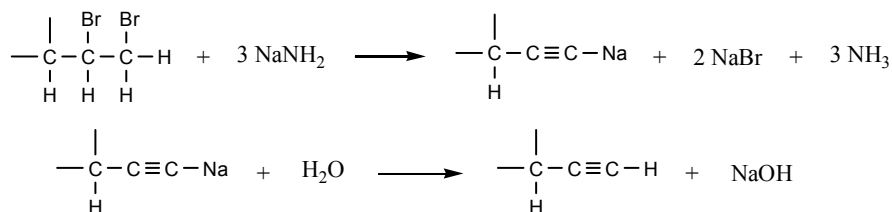
“amideto” soa incorreto. No entanto, essa nomenclatura já está bem difundida em nosso meio, e é difícil fazer mudanças nessas circunstâncias.

¹¹³ Exceto em alguns casos, como o do dibrometo obtido pela adição de bromo ao estilbeno; tratado com amideto de sódio, ele forma estilbeno de volta, e não dá difenilacetileno; mas fazendo a eliminação em duas etapas, primeiro com etóxido de sódio em etanol, e depois com amideto de sódio, obtém-se o difenilacetileno.



¹¹⁴ Nestas reações, em que é utilizada uma base muito forte (NaNH₂), é bem provável a ocorrência de equilíbrio envolvendo formação de carbânions, como na equação a seguir:

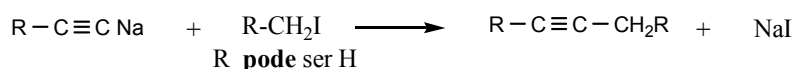
Em geral, este método dá resultados bem melhores e mais confiáveis quando usado para preparar alcinos **terminais**. Neste caso é preciso usar **três equivalentes** de NaNH_2 , pois o hidrogênio ácido do alcino terminal é também retirado, formando o alcineto de sódio.



Esquema 2.4.6. Formação de alcinos terminais dá melhores resultados

Reação de acetiletos metálicos com haletos primários (ou metílicos)

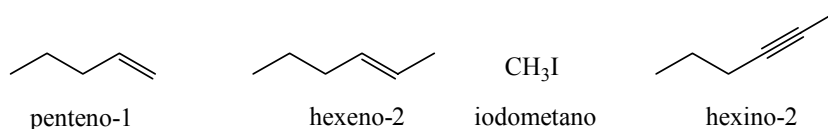
Este é um método conveniente para aumentar a cadeia carbônica, e é o melhor método para obter alcinos internos (não-terminais) com estruturas onde possa ocorrer a competição com a formação de alenos na eliminação de HX , como vimos acima.



Esquema 2.4.7. Acetiletos metálicos com haletos de alquilo primários

Trata-se de reação geralmente eficiente, mas limitada pelo fato de que o haleto de alquilo **tem que ser primário ou metílico**.

Problema 2.4.3. Dispondo, no laboratório, de hexeno-2, penteno-1 e iodometano (além de quaisquer reagentes inorgânicos necessários, solventes, etc.), que método você usaria para preparar hexino-2? Por quê?

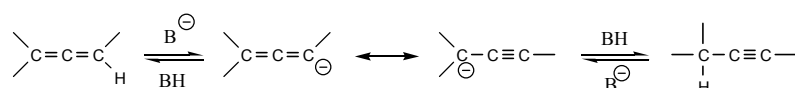


Problema 2.4.4. Para preparar 2-metil-hexino-3 você preferiria começar com buteno-1 ou com 3-metil-buteno-1? Por quê?

Acidez dos alcinos terminais

Este é, talvez, um bom momento para refletir sobre a questão: por quê os alcinos terminais têm um hidrogênio relativamente ácido?

Conforme já discutimos em outras ocasiões, um ácido G---H é tanto mais forte, geralmente, quanto mais estável for a base conjugada G^- . Se o grupo G tem forte afinidade por elétrons, ou é capaz de estabilizar a carga negativa por ressonância ou por efeito indutivo, então G---H é um ácido forte porque o H^+ sai com relativa facilidade.



No equilíbrio temos, naturalmente, maior concentração do produto mais estável.

O carbono, conforme o estado de *hibridização* em que se encontre, tem considerável diferença de eletronegatividade, o que se reflete na acidez dos hidrogênios a ele ligados, conforme indicado pelos valores de pK_a na figura 2.4.2.¹¹⁵

sp^3	sp^2	sp^2	sp
$pK_a \approx 50$	$pK_a \approx 44$	$pK_a \approx 40$	$pK_a \approx 25$

Figura 2.4.2. Acidez de C – H conforme a hibridização do carbono

Os números da figura 2.4.2 são valores aproximados que servem para dar uma idéia geral da influência da hibridização dos carbonos na acidez dos hidrogênios. Você não deve, no entanto, esquecer que o restante da molécula pode ter influência nessa acidez muito maior do que a influência da hibridização do carbono; observe a tabela 1.5.1 (capítulo 1.5) e veja o efeito que tem uma carbonila ($C = O$) ligada ao carbono que suporta os hidrogênios em questão. Observe também a figura 2.4.3, a seguir, que mostra as grandes diferenças que podem ocorrer em hidrocarbonetos, mesmo quando o carbono onde está o hidrogênio em questão *é sempre sp^3* .

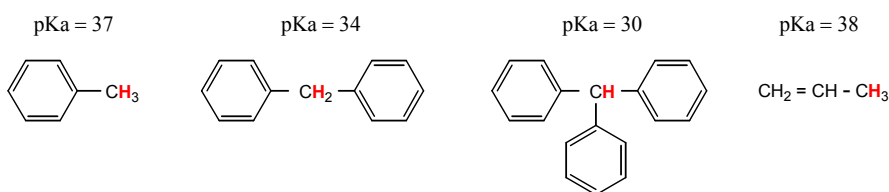


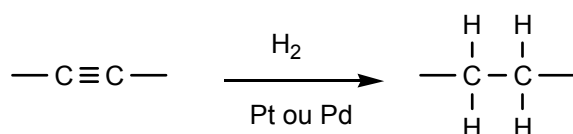
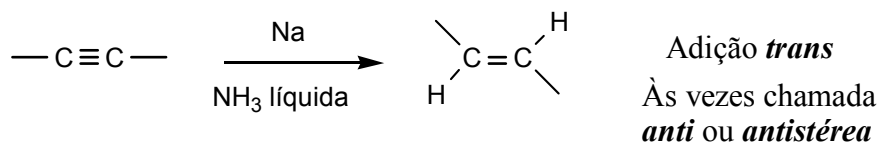
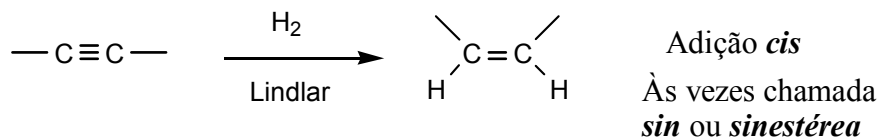
Figura 2.4.3. Acidez de vários hidrogênios ligados a carbono sp^3

Problema 2.4.5. Procure justificar a diferença de acidez dos compostos da figura 2.4.3.

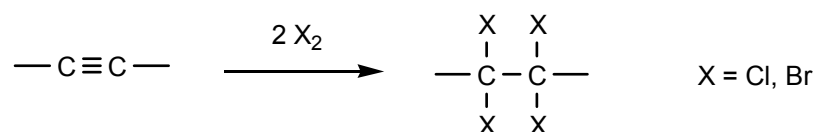
¹¹⁵ De uma forma bem simplista, podemos dizer que os orbitais sp^3 , sp^2 e sp têm, nesta ordem e sucessivamente, mais caráter s e menos caráter p; o orbital s é mais próximo do núcleo e, por isso, deve acomodar os elétrons com mais facilidade (menor energia potencial); daí a sequência de acidez que se observa na figura 2.4.2. (Observe que estamos falando do orbital que acomoda o par de elétrons deixado quando o hidrogênio sai como H^+).

Reações dos Alcinos

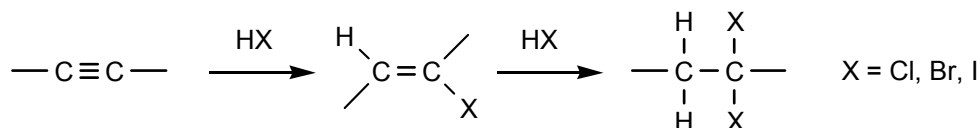
1. Adição de hidrogênio



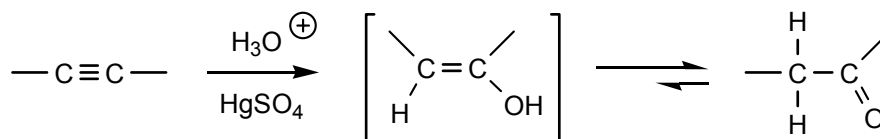
2. Adição de halogênios



3. Adição de HX



4. Adição de água, ou hidratação



5. Reações como ácidos - formação de alcinatos



Esquema 2.4.8. Principais reações dos alcinos

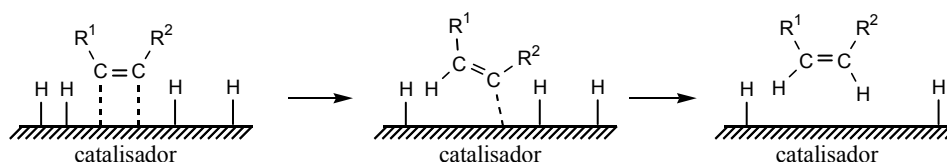
Como vemos no esquema 2.4.8, quase todas as reações dos alcinos são reações de adição (isto é semelhante ao que já vimos para os alcenos – vale a pena você ir rever este aspecto agora, logo após o esquema 2.3.6, no capítulo anterior, e refletir sobre

as razões para que as coisas sejam assim). Os alcinos terminais (mas não os alcinos internos) podem apresentar outro tipo de reação: como ácidos muito fracos.

Adição de hidrogênio

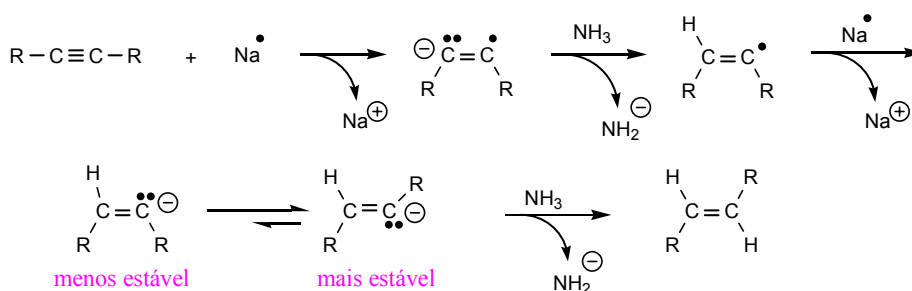
Já examinamos essas reações ao estudar a preparação dos alcenos. Vamos apenas enfatizar alguns pontos: ao reagir alcinos com hidrogênio e catalisadores “normais” de hidrogenação (como platina, paládio, etc.), normalmente obtemos alcanos. Para obter alcenos, é preciso usar catalisadores **envenenados**, isto é, parcialmente desativados por algumas substâncias que foram adicionadas, como quinolina, acetato de chumbo, etc. O catalisador mais popular para essa finalidade foi descrito por H. Lindlar em 1952, e recebe a designação de *catalisador de Lindlar*.

Além disso, se você considerar que a hidrogenação produz o alceno com os dois hidrogênios entrando **do mesmo lado** (adição **cis**, que é às vezes chamada de **sin** ou de **sinestérea**), perceberá a razão principal que levou as pessoas a imaginarem que a hidrogenação ocorre por adsorção tanto do hidrogênio como do composto insaturado na superfície do catalisador, sendo em seguida os dois hidrogênios transferidos ao composto insaturado antes que ele se libere da superfície.



Esquema 2.4.9. Hidrogenação catalítica de alcinos

Por outro lado, a redução do alcino com um metal alcalino (Li, Na) em amônia líquida produz o alceno com os dois hidrogênios (que entraram) em **trans** (adição **trans**, às vezes chamada de **anti**, ou **antistérea**). O mecanismo desta reação se dá em **etapas**: depois de entrar o primeiro hidrogênio, é necessário algum tempo para entrar o outro, e o intermediário tem tempo para assumir uma conformação que leva ao produto com os dois hidrogênios em **trans**.



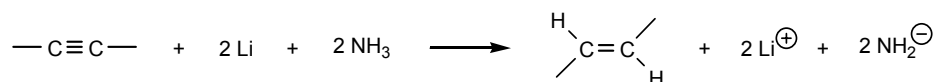
Esquema 2.4.10. Redução de alcinos com Na/NH₃ líquida

Vamos aqui fazer uma pequena digressão para falar dessas reações em amônia líquida. A amônia líquida é um líquido incolor, de ponto de ebulição de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se adicionarmos um **pequeno**¹¹⁶ pedaço de sódio ou lítio, forma-se uma solução de cor

¹¹⁶ Algumas das reações que podem ocorrer são fortemente exotérmicas; se forem adicionadas quantidades grandes de metal, há forte risco de ocorrência de reações incontroláveis ou mesmo explosivas.

azul muito escura (como cor de tinta de caneta), que se comporta como uma solução do metal em amônia.

Na ausência de materiais oxidantes, a solução permanece assim por bastante tempo; se adicionarmos, porém, um alcino interno (não-terminal), ele será reduzido capturando elétrons do metal e capturando hidrogênio (na forma de H^+) da amônia; forma-se, concomitantemente, amideto do metal.

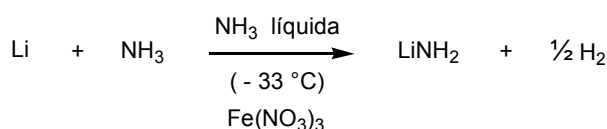


Esquema 2.4.11. Redução de alcinos com metal em amônia

Os amidetos têm a aparência de uma suspensão de cor cinzenta ou branca, em amônia líquida. A cor azul deixa de existir.

Se dissolvermos, portanto, o alcino em amônia líquida e formos juntando, um de cada vez, pequenos pedaços de sódio ou lítio metálicos, poderemos ver a cor azul, geralmente, apenas em volta do metal, pois ela vai logo desaparecendo ao fazer a reação do esquema 2.4.11. Em alguns casos, porém, a redução é lenta e a cor azul pode espalhar-se por toda a solução, demorando para desaparecer.

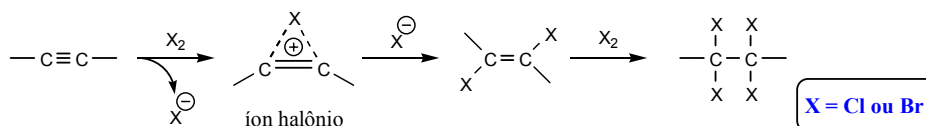
Podemos também preparar uma suspensão de amideto de sódio ou lítio em amônia líquida de maneira absolutamente semelhante: colocamos um pequeno pedaço do metal em amônia líquida, juntamos uma pequena quantidade de nitrato férrico (que vai atuar como catalisador), e esperamos desaparecer a cor azul. Em seguida, vamos juntando aos poucos o resto do metal.



Esquema 2.4.12. Preparação de amideto de lítio

Adição de halogênios

Os alcinos são bem menos reativos do que os alcenos para a adição de halogênios, possivelmente devido a uma maior dificuldade para formar o íon halônio cíclico intermediário. Mas a adição ocorre, e podemos assim obter os tetra-haletos.

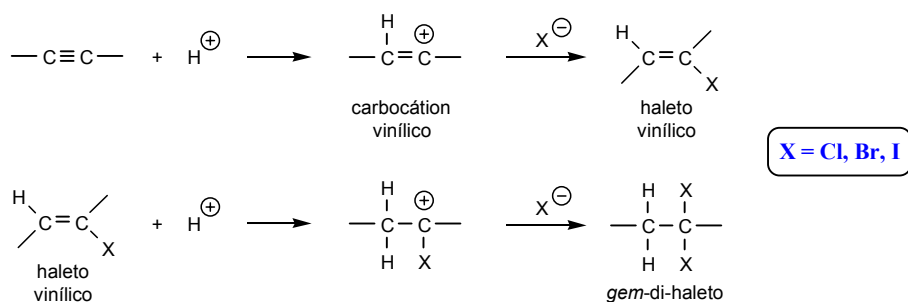


Esquema 2.4.13. Adição de halogênios a alcinos

Da mesma forma que ocorre com os alcenos, o iodo não dá essa reação.

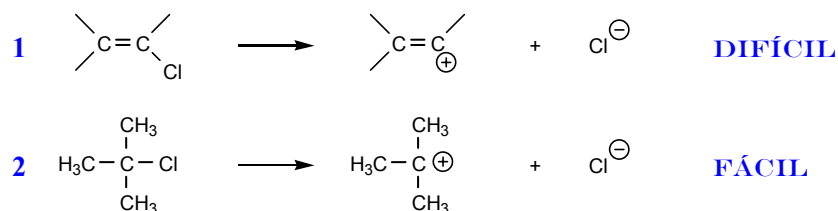
Adição de HX

Um pouco surpreendentemente, a adição de HX em alcinos não é mais difícil do que a adição em alcenos. Ocorre a adição de H^+ , com formação do carbocátion vinílico, e em seguida o ataque pelo íon haleto; o haleto vinílico também pode reagir com H^+ , agora formando o cátion *no carbono que já contém halogênio*, para a subsequente formação do gem-di-haleto.

**Esquema 2.4.14. Adição de HX a alcinos**

Há dois aspectos no esquema 2.4.14 que podem deixá-lo um pouco aflito: a formação do carbocátion vinílico e a formação do segundo carbocátion no carbono que contém o (eletronegativo) halogênio.

1. **Carbocátion vinílico.** Normalmente pensamos em carbocátions vinílicos como entidades muito instáveis, porque é difícil fazer a reação 1 do esquema 2.4.15; quando o cloro está ligado a um grupo *terc*-butilo, a reação é muito mais fácil (exige menos energia).

**Esquema 2.4.15. Dissociação heterolítica de cloretos**

Observe, porém, que para fazer as reações do esquema 2.4.15, temos que fazer ruptura heterolítica de **ligações σ** , normalmente muito fortes. Nas reações do esquema 2.4.14, por outro lado, estamos fazendo ruptura de **ligações π C – C**, normalmente bem mais fracas do que as ligações σ (ainda por cima, estamos contando com a ajuda de H^+ para fazer esta ruptura). O que determina a velocidade da reação é a diferença de energia entre o estado inicial e o estado de transição; mesmo que o estado de transição (que, nestes casos, se assemelha aos carbocátions) tenha uma alta energia, a diferença entre ele e o estado inicial (ou seja, a energia de ativação) pode ser não tão grande, e a reação procede-se a uma velocidade razoável. Em outras palavras, sempre que precisamos julgar a possibilidade de ocorrência de uma reação, não podemos ficar só olhando para a energia do carbocátion intermediário, ou para a energia do estado de transição; é preciso considerar a energia do estado inicial também, com todos os reagentes sendo considerados. O carbocátion vinílico é menos estável do que os carbocátions terciário e secundário, mas não é tão instável assim, e pode se formar com relativa facilidade pela quebra da ligação π de um alcino, com ajuda do H^+ : porque a diferença de energia entre o estado inicial (alcino + H^+) e o estado de transição não é tão grande.

ESTABILIDADE RELATIVA

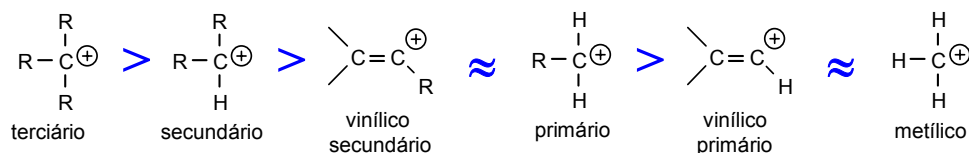
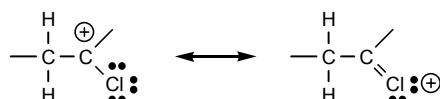


Figura 2.4.4. Estabilidade relativa de carbocátions

2. **Carbocátion no carbono do halogênio.** No capítulo 1.4, seção “Efeito indutivo *versus* efeito mesomérico”, mencionamos que o cloro não é capaz de estabilizar carbocátions tão bem como o oxigênio, porque para o cloro o efeito indutivo é maior do que o efeito mesomérico. Parece então uma contradição dizer que o cátion vai se formar no carbono onde está o cloro. Mas não é contradição. Dizemos que o efeito indutivo do cloro é maior do que o mesomérico porque, em alguns compostos, a presença do cloro dificulta a formação do carbocátion (as reações com compostos contendo cloro são *mais lentas* do que as reações com compostos sem cloro). Mas o efeito mesomérico do cloro *existe* de qualquer maneira, e não é nada insignificante; por isso forma-se o cátion no carbono que já contém cloro.



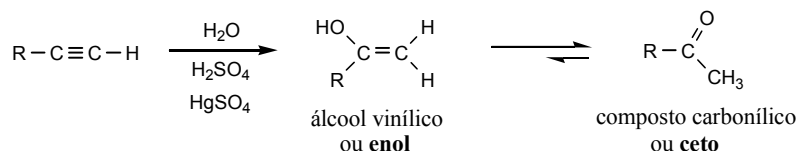
Esquema 2.4.16. Efeito mesomérico do cloro

Problema 2.4.6. Qual deve ser o produto principal da reação de hexino-1 com 1 e com 2 equivalentes de HI?

Adição de água, ou hidratação

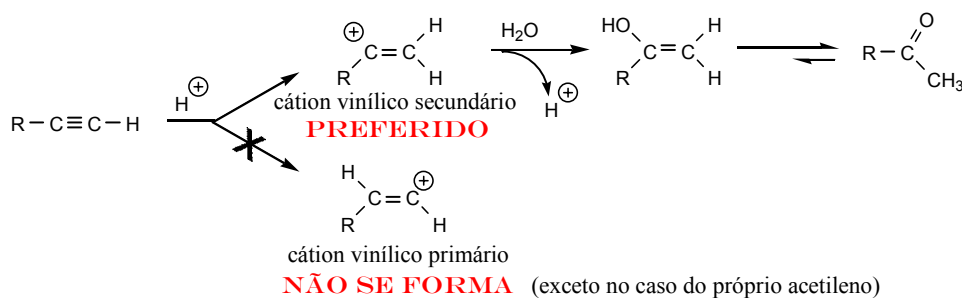
Esta reação tanto pode ser feita com ácido sulfúrico, geralmente requerendo um sal de mercúrio como catalisador, como com ácido fórmico; o ácido fórmico não requer sais de mercúrio.

A reação é análoga à hidratação de alcenos, mas no caso dos alcinos o álcool formado é um álcool vinílico, que se transforma imediatamente no seu *tautômero*, o composto carbonílico.

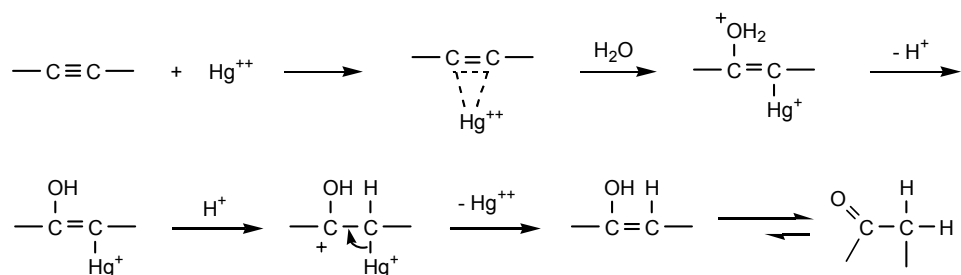


Esquema 2.4.17. Hidratação de um alcino terminal

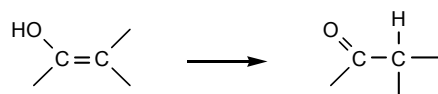
Como o carbocátion vinílico secundário é mais estável do que o carbocátion vinílico primário, praticamente todos os alcinos terminais resultam em metilcetonas na hidratação. A única exceção é o próprio acetileno, que não tem como formar cátion secundário, e fornece o acetaldeído como produto.

**Esquema 2.4.18. Orientação na adição de água a alcinos**

No caso da hidratação com ácido sulfúrico, em geral é necessário acrescentar HgSO_4 para catalisar a reação. O papel do mercúrio é de um ácido de Lewis para iniciar a reação do alcino.

**Esquema 2.4.19. Papel do mercúrio na hidratação**

Mas que história é essa de tautômeros, álcoois vinílicos e compostos carbonílicos? O **tautomerismo** (também chamado **tautomeria**) ceto-enólico foi observado pela primeira vez por K. Meyer, no acetoacetato de etilo. Muitos químicos haviam já observado que não se conseguia obter nenhum **álcool vinílico** (um álcool em que o grupo - OH esteja ligado a um carbono de dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, um carbono sp^2 não aromático); tentativas neste sentido resultavam freqüentemente em compostos carbonílicos (aldeídos ou cetonas). Isto parece indicar que um álcool vinílico transforma-se rapidamente no correspondente composto carbonílico, por deslocamento de elétrons e por migração de hidrogênio.

**Esquema 2.4.20. Transformação de um álcool vinílico em composto carbonílico**

Quando nos questionamos sobre as razões para essa transformação, deparamo-nos com o mesmo tipo de problema já mencionado no capítulo 1.4 sobre os *gem*-dióis: há duas questões envolvidas aí:

1. Por quê o composto carbonílico é mais estável do que o álcool vinílico? (Questão que pertence ao domínio da **termodinâmica**).
2. Por quê a reação de transformação é tão rápida que não conseguimos isolar o álcool vinílico? (Questão que pertence ao domínio da **cinética**).

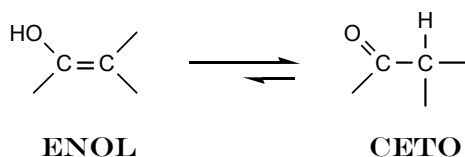
A primeira questão é respondida de forma satisfatória quando comparamos as energias de ligação envolvidas. Observe a figura 2.4.5.

Para transformar	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	em	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$
Substituímos uma ligação	O - H (460 kJ/mol)	por uma ligação	C - H (415 kJ/mol)
Substituímos uma ligação	C - O (368 kJ/mol)	por uma ligação	C - C (376 kJ/mol)
Substituímos uma ligação	C = C (610 kJ/mol)	por uma ligação	C = O (740 kJ/mol)
	Σ 1438 kJ/mol		Σ 1531 kJ/mol
diferença de energia: $\approx$ 90 kJ/mol			

Figura 2.4.5. Energia das ligações do álcool vinílico e do composto carbonílico

Ao compararmos as energias, vemos que as ligações simples têm valores relativamente próximos; a diferença mais importante fica por conta das ligações duplas C = C e C = O. Este cálculo não foi feito com muita exatidão (ignoramos, por exemplo, as diferenças de energia entre Csp² - H e Csp³ - H) porque, na verdade, ele não está sendo feito para um composto específico, mas para uma classe de compostos; os valores dados são aproximados, e podem variar consideravelmente de um composto para outro.

A maneira correta de representar esse *tautomerismo* ceto-enólico é como um equilíbrio.



Esquema 2.4.21. Tautomerismo ceto-enólico

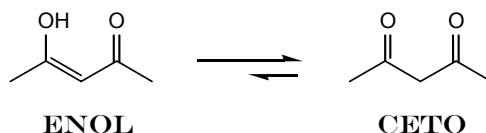
Se tivermos uma diferença de energia (ΔH) de - 90 kJ/mol entre os dois estados, podemos fazer um cálculo aproximado do valor da constante de equilíbrio (tomando $\Delta G \approx \Delta H$) da seguinte forma:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-(-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 5,9 \times 10^{15}$$

Isto mostra que o composto estaria praticamente todo na forma *ceto*.

Considere, porém, que só foi possível estudar este equilíbrio com certa facilidade porque em alguns compostos a diferença de energia entre a forma *ceto* e a forma *enol* é muito menor; o composto 2,4-pentanodiona, por exemplo, tem uma forma enólica relativamente estável, permitindo que o espectro de ressonância magnética nuclear mostre sinais de ambas as formas.¹¹⁷

¹¹⁷ Para que a ressonância magnética nuclear mostre sinais de ambas as formas é preciso também que a velocidade de conversão de uma na outra não seja muito alta (uma molécula tem que permanecer na forma em que está durante o tempo que o núcleo do átomo de hidrogênio leva para absorver e emitir energia).



Esquema 2.4.22. Equilíbrio ceto-enólico para 2,4-pentanodiona

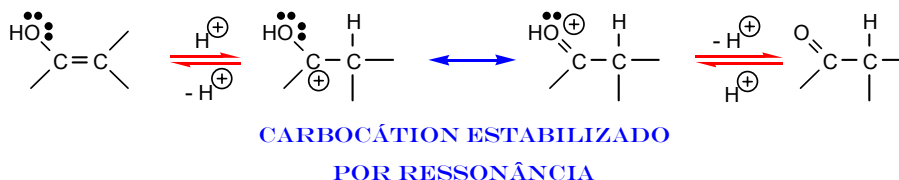
Não apenas podemos ver os sinais de ambas as formas, como ainda podemos medir a quantidade relativa de cada uma pelo espectro: à temperatura ambiente, cerca de 14 % das moléculas está na forma enólica, e cerca de 86 % na forma ceto.

Reflita sobre a seguinte questão: por quê a forma enólica, neste caso, é mais estável do que na maioria dos casos?

Problema 2.4.7. Considerando que $K = \frac{[\text{ceto}]}{[\text{enol}]}$ e que $\Delta G = -RT \ln K$, calcule a diferença de energia entre a forma cetônica e a forma enólica da 2,4-pentanodiona a 25 °C.

Problema 2.4.8. Para a acetona comum, o conteúdo normal de enol é de $1,5 \times 10^{-4}$ %. Calcule o valor da constante de equilíbrio e a diferença de energia entre as formas ceto e enol (utilize 298 K).

Quanto à segunda questão, a resposta é semelhante àquela que discutimos no caso dos *gem*-dióis: o mecanismo deste tipo de transformação envolve a formação de um carbocátion; o estado de transição é semelhante ao carbocátion, de maneira que *quando o carbocátion é estabilizado, então o estado de transição também é estabilizado, e a energia de ativação é relativamente baixa*. Em outras palavras, carbocátions “estáveis” formam-se com facilidade; nestes casos os carbocátions são muito estáveis porque são estabilizados por ressonância.



Esquema 2.4.23. Transformação de enol em ceto catalisada por H⁺

Não há necessidade de grandes quantidades de ácido para que a reação se processe. Pequenas concentrações de H⁺ são suficientes para produzir transformações bem rápidas¹¹⁸.

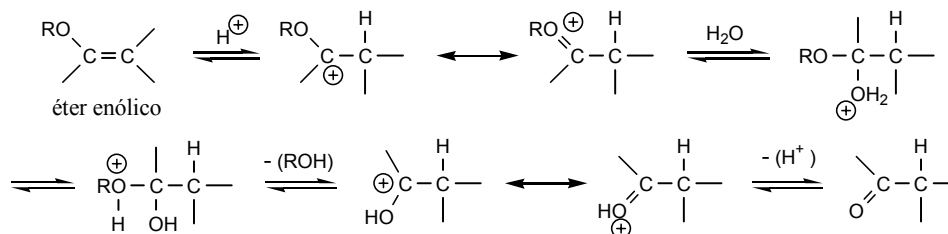
Problema 2.4.9. A transformação de um enol em cetona pode também ser catalisada por base. Você poderia imaginar um mecanismo para essa transformação? Com esse mecanismo em mãos, tente explicar por quê essa transformação também é relativamente fácil de ocorrer (consegue-se uma velocidade apreciável com concentrações bem pequenas de bases).

Você deve, porém, compreender bem que o papel do ácido (ou da base citada no problema 2.4.9) é de *acelerar* as reações, fazendo com que o equilíbrio seja atingido em pouco tempo: nem ácido nem base (em quantidades *catalíticas*) produzem qualquer alteração na *proporção* dos produtos, que é sempre a mesma depois que o

¹¹⁸ Na ausência “total” de ácidos, bases e água, a reação pode se tornar muito lenta. As formas enólica e cetônica do acetoacetato de etilo, por exemplo, podem ser separadas uma da outra e conservadas durante vários dias, se mantidas em ausência de ácidos, bases e água.

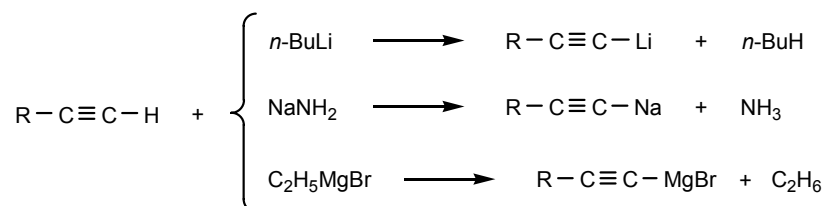
equilíbrio for atingido; esta proporção é função apenas da diferença de energia que existe entre a forma ceto e a forma enol (e da temperatura).

Problema 2.4.10. Os enóis transformam-se nos compostos carbonílicos correspondentes por catálise tanto ácida como básica, mas os éteres enólicos são estáveis em pH neutro ou alcalino, somente sofrendo hidrólise em meio ácido. Proponha explicações para isso.



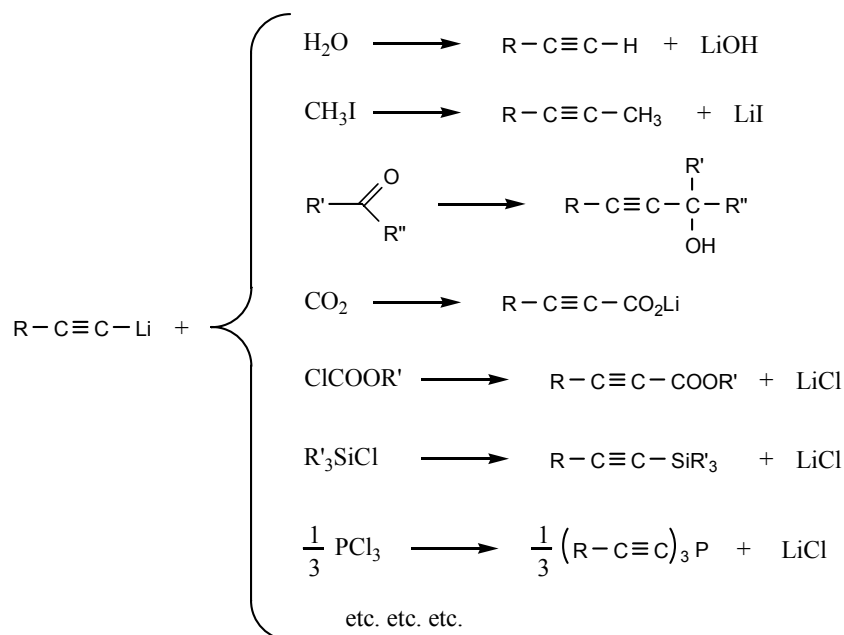
Reações como ácidos – formação de alcinos

Já discutimos, páginas atrás, as razões pelas quais os alcinos terminais apresentam certa acidez, que permite a formação de alcinos metálicos com certa facilidade.



Esquema 2.4.24. Alcinos metálicos

Os alcinos metálicos são, eles mesmos, bases muito fortes e ótimos nucleófilos, e podem reagir com vários tipos de ácidos e eletrófilos, dando origem a uma gama variadíssima de produtos. Seu comportamento é, sob vários aspectos, muito semelhante ao dos reagentes de Grignard e outros organometálicos. Alguns exemplos estão resumidos no esquema 2.4.25.

**Esquema 2.4.25. Algumas reações de alcinetos metálicos**

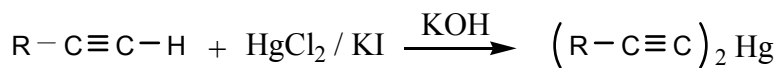
No futuro examinaremos algumas dessas reações em mais detalhes.

Análise dos Alcinos

*

1. Mesmos testes usados para alcenos

- 1.1. Descoramento da solução de Br_2 em CCl_4
- 1.2. Descoramento da solução de KMnO_4 a frio
- 1.3. Solubilidade em H_2SO_4

2. Formação de alcinetos metálicos (alcinos terminais)

Cuidado: potencial explosivo!

Esquema 2.4.26. Análise dos alcinos

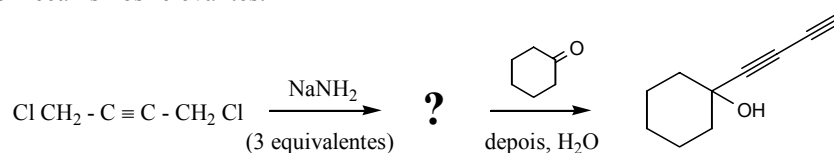
Não há testes simples para distinguir alcinos de alcenos, exceto quando o alcino é terminal: neste caso é relativamente simples fazer o alcineto de mercúrio, de prata ou de cobre (que são insolúveis no meio em que se formam e precipitam) e mostrar que o composto é um alcino terminal. *Mas esses alcinetos podem explodir quando secos, por isso devem ser destruídos ainda úmidos com ácido nítrico!*

Se excetuarmos os métodos espectrométricos, os demais métodos para distinguir alcinos de alcenos são complexos e não podem ser considerados testes simples: envolvem, por exemplo, determinar quantitativamente quanto hidrogênio é consumido na hidrogenação, ou um estudo detalhado dos produtos da ozonólise (os alcinos resultam em produtos mais oxidados, os ácidos carboxílicos), etc.

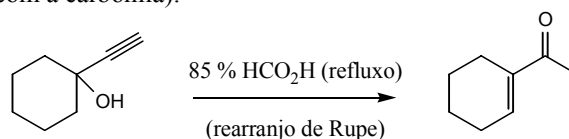
Problemas

1. Proponha um método para transformar *trans*-buteno-2 em *cis*-buteno-2.
2. O 1-heptanol pode ser obtido facilmente em duas etapas a partir do óleo de ricino. Proponha métodos para transformar 1-heptanol em:

a) 1-Hepteno	b) 2-Bromo-heptano	c) <i>trans</i> -2-Hepteno
d) 1,2-Dibromo-heptano	e) 1-Heptino	f) 1,2-Heptanodiol
g) 2-Octino	h) 2-Heptanona	
3. A reação representada resumidamente abaixo está descrita na literatura. Explique como ela ocorre, mostrando os mecanismos relevantes.



4. O *rearranjo de Rupe* consiste no tratamento de um alcino contendo um grupo –OH (como o da figura abaixo) com ácido fórmico a 85 – 90 %, dando origem a uma cetona α , β - insaturada (contendo uma dupla ligação conjugada com a carbonila):



Estudos mais detalhados do mecanismo indicam que esta reação não é propriamente um rearranjo, mas consiste de duas reações independentes que você já conhece: (a) eliminação ácida do grupo –OH para formar o alceno e (b) hidratação do alcino para formar a cetona. Ao resolver o problema 1 do final do capítulo 2.3 (alcenos) você verificou que ácidos *diluídos* tendem a promover a *hidratação* dos alcenos, gerando álcoois, e ácidos *concentrados* tendem a promover a *desidratação* dos álcoois, gerando alcenos. No caso do rearranjo de Rupe, o *mesmo* ácido promove a *desidratação* do álcool e a *hidratação* do alcino. Como pode ser isso?



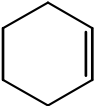
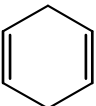
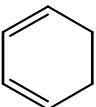
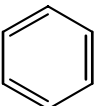
Capítulo 2.5

Compostos Aromáticos

Os compostos aromáticos são, como os alcenos e alcinos, compostos *insaturados*; têm, no entanto, comportamento químico completamente diferente devido à *energia de estabilização por ressonância*.

Consideremos, como exemplo, o caso do benzeno. A tabela 2.5.1 fornece os calores de hidrogenação para compostos com um anel de 6 carbonos contendo uma, duas ou três duplas ligações. Todos esses compostos fornecem ciclo-hexano ao serem hidrogenados.

Tabela 2.5.1. Calores de hidrogenação

Composto		$\Delta H_{\text{(hidrogenação)}}$
Ciclo-hexeno		-118 kJ/mol
1,4-Ciclo-hexadieno		-233 kJ/mol
1,3-Ciclo-hexadieno		-224 kJ/mol
Benzeno		-205 kJ/mol

Mesmo um exame muito superficial dos números da tabela já mostra um resultado que chama a atenção: ao passar do composto com *uma* dupla ligação para os compostos com *duas* duplas ligações, o calor de hidrogenação *aumenta* claramente (em valor absoluto) (de 118 para 224 ou 233 kJ/mol); ao passar dos compostos com *duas* duplas ligações para o composto com *três* duplas ligações, porém, o calor de hidrogenação *diminui* (em valor absoluto) (de 224 ou 233 kJ/mol para 205 kJ/mol) ao invés de aumentar.

Normalmente esperaríamos que a hidrogenação de *duas* duplas fornecesse o *dobro* do calor fornecido pela hidrogenação de *uma* dupla, e que a hidrogenação de

três duplas fornecesse o *triplo* do calor fornecido pela hidrogenação de *uma* dupla. Isto porque esperaríamos que a hidrogenação de *cada* dupla fornecesse sempre a mesma quantidade de calor, por serem reações essencialmente idênticas. Observe o gráfico da figura 2.5.1.

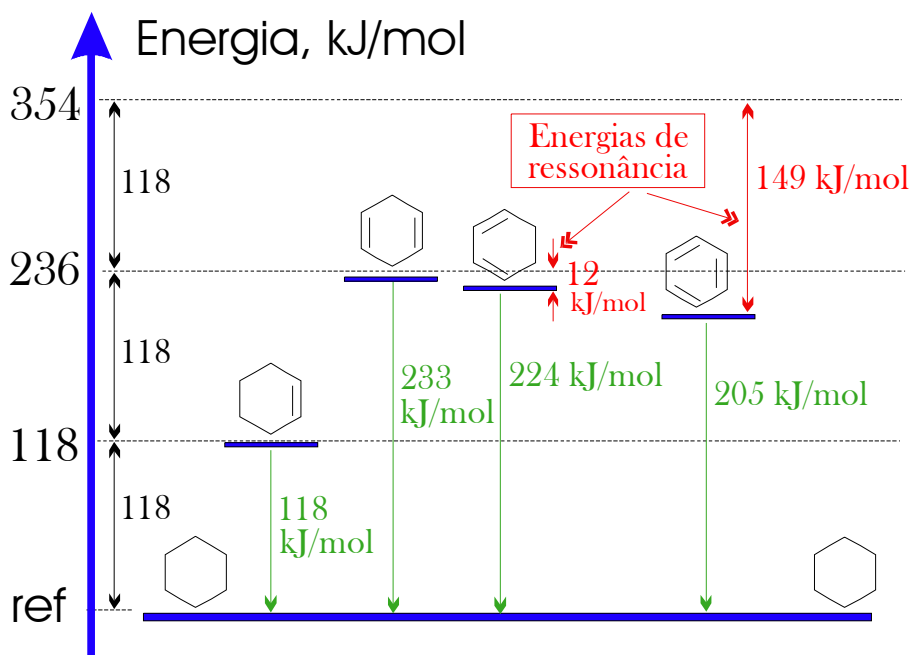
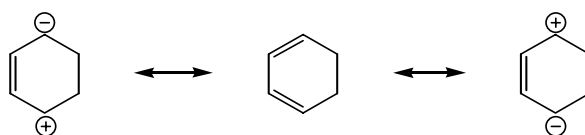


Figura 2.5.1. Calores de hidrogenação e energias de ressonância

Algumas conclusões de extrema utilidade podem ser retiradas deste gráfico. Observe, inicialmente, que o calor de hidrogenação do 1,4-ciclo-hexadieno está bem próximo do esperado dobro de 118 kJ/mol, com diferença de apenas 3 kJ/mol; já o 1,3-ciclo-hexadieno está significativamente mais abaixo, sugerindo que deve ocorrer aqui uma estabilização por ressonância, da ordem de 12 kJ/mol. Este valor não é muito alto, mas está de acordo com o que deveríamos esperar: afinal de contas esta ressonância envolve formas canônicas que não são muito estáveis (pois envolvem separação de cargas) e que, portanto, devem dar apenas uma pequena contribuição para o híbrido de ressonância.



Esquema 2.5.1. Ressonância em 1,3-ciclo-hexadieno

O mais surpreendente mesmo é a posição do benzeno no gráfico. Além de mostrar uma energia de ressonância extraordinariamente grande de 149 kJ/mol, vemos que essa energia de ressonância acaba por posicionar o benzeno *abaixo* dos ciclohexadienos. Isto explica a mais marcante das propriedades dos compostos aromáticos, a *forte resistência a sofrer reações de adição*, apesar de serem compostos insaturados.

De fato, falando de maneira geral, os compostos insaturados têm tendência a sofrer reações de adição – pois a formação de uma ligação química geralmente leva o composto a um nível de energia mais baixo, e as reações de adição aumentam o número de ligações químicas (quando um dos reagentes é um elemento

monoatômico) ou substituem ligações mais fracas por ligações mais fortes (lembrar que a ligação π C - C é mais fraca do que a maioria das ligações σ C - X). No benzeno essa tendência é contrariada devido ao grande valor da energia de ressonância: ao adicionar um reagente qualquer ao benzeno, a ressonância deixa de ser possível; perdendo a estabilização trazida pela ressonância, o produto acaba indo para um nível de energia **mais alto** do que estava antes. Observe bem o gráfico da figura 2.5.1 e veja o que acontece se você adicionar 1 mol de H_2 a 1 mol de benzeno, produzindo uma mistura de ciclohexadienos: a energia potencial do produto fica 19 - 28 kJ/mol **acima** do nível do benzeno.

Não se iluda com os argumentos apresentados acima: **é possível** fazer algumas reações de adição ao benzeno, porque temos que considerar a energia do **conjunto** substrato + reagente. Dependendo do reagente, há um ganho líquido de energia mesmo quando o produto principal fica em nível superior ao substrato de partida.

Assim o benzeno, ao contrário dos alcenos e alcinos, não reage com solução aquosa de $KMnO_4$ a frio nem com a solução de Br_2 em CCl_4 . Reage com hidrogênio na presença de catalisadores, mas apenas em condições severas (altas temperaturas e pressões).

Fazendo o raciocínio no sentido inverso, podemos também compreender por quê os compostos aromáticos podem se formar com relativa facilidade a partir de compostos não aromáticos: reações de eliminação que formem compostos aromáticos ocorrem com grande facilidade devido à grande estabilização por ressonância adquirida no processo. Se você tentar preparar os compostos da figura 2.5.2, deve estar preparado para enfrentar grandes dificuldades. Por quê?

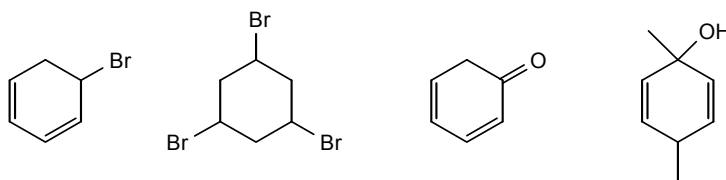
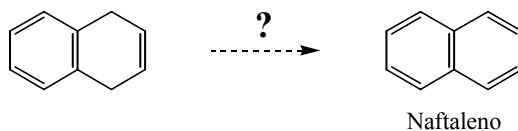


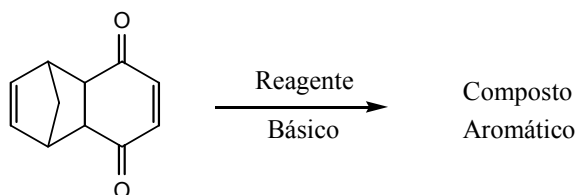
Figura 2.5.2. Compostos cuja preparação pode ser, previsivelmente, difícil

Problema 2.5.1. Indique, para cada composto da figura 2.5.2, qual reação podemos esperar que ocorra com relativa facilidade, e qual produto deve se formar.

Problema 2.5.2. Proponha um método para fazer a transformação abaixo.

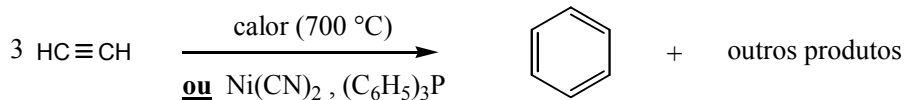


Problema 2.5.3. Em nosso laboratório um estudante obteve um composto com características de aromáticos ao tratar o composto abaixo com um reagente básico. Proponha uma fórmula para o produto formado e explique o que ocorreu.

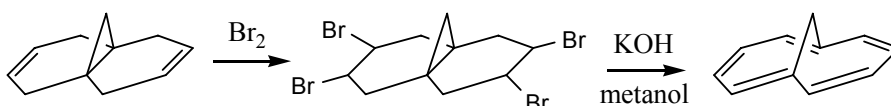


Preparação dos Compostos Aromáticos

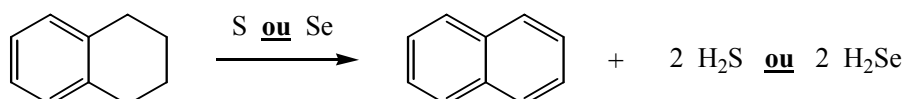
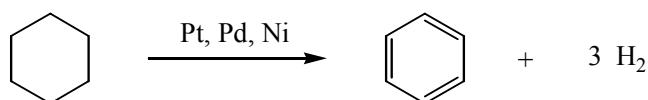
1. Trimerização de alcinos



2. Através de reações de eliminação



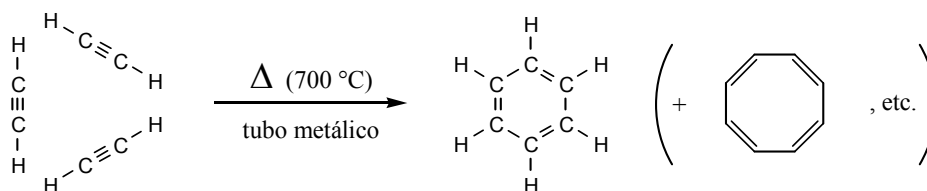
3. Desidrogenação de compostos alifáticos



Esquema 2.5.2. Alguns métodos para preparar compostos aromáticos

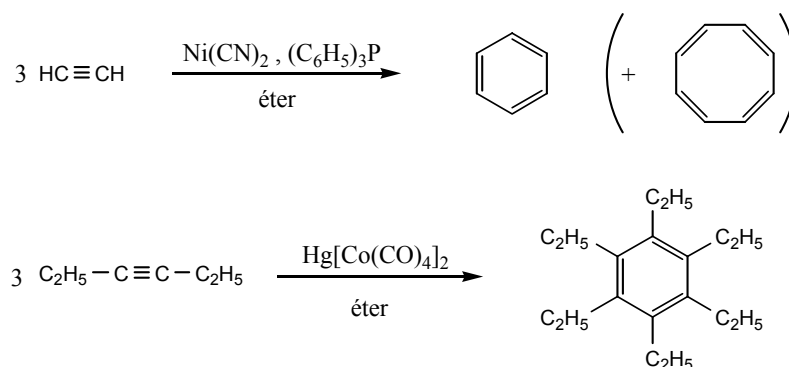
Trimerização de alcinos

Este método tem interesse muito mais teórico e/ou histórico do que prático. Quando se passa acetileno através de um tubo metálico aquecido a 700 °C, formam-se pequenas quantidades de benzeno e outros produtos relacionados, em baixo rendimento.



Esquema 2.5.3. Trimerização de acetileno por aquecimento

A reação pode ser feita de forma mais simples e eficiente usando certos catalisadores de metais de transição, como nos exemplos do esquema 2.5.4.

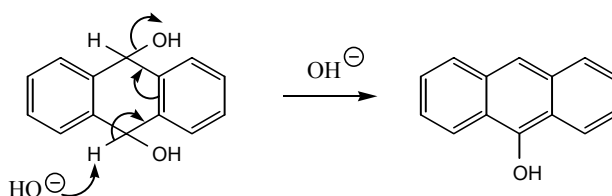


Esquema 2.5.4. Trimerizações catalisadas

Há muitos exemplos de reações como essas descritos na literatura, mas seu valor preparativo é um pouco limitado, principalmente porque não há métodos simples que levem a resultados que se possam prever com facilidade e segurança; há muita variação, e quem quiser usar um método desses se vê forçado a basear-se em exemplos bem similares para não obter resultados completamente diferente dos desejados.

Através de reações de eliminação

Quando há possibilidade de uma reação de eliminação formar um composto aromático, em geral este é o caminho preferido, e a reação ocorre com suavidade, sem requerer altas temperaturas ou bases muito fortes. Um exemplo bem ilustrativo é mostrado no esquema 2.5.5: normalmente, o grupo OH^- é muito mau grupo-que-sai (“leaving group”); para eliminar grupos OH geralmente temos que usar condições ácidas, que levam à protonação do grupo OH e transformam o grupo-que-sai em H_2O^{119} . No caso particular mostrado aqui, a formação de um produto aromático remove a dificuldade e permite que o grupo OH seja eliminado em meio básico, em uma relativamente incomum eliminação 1,4.

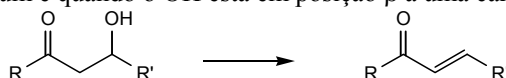


Esquema 2.5.5. Eliminação de OH^- para formar um composto aromático

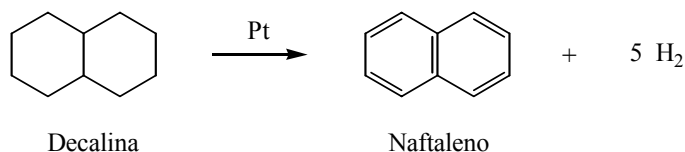
Desidrogenação de compostos alifáticos

Compostos alifáticos que tenham possibilidade de se transformar em aromáticos por perda de hidrogênio (H_2) sofrem essa transformação com relativa facilidade ao serem tratados com os catalisadores normais de hidrogenação (sem hidrogênio), com enxofre ou com selênio elementares.

¹¹⁹ Existem, no entanto, outras circunstâncias em que o grupo OH pode ser eliminado como OH^- ; um exemplo razoavelmente comum é quando o OH está em posição β a uma carbonila:

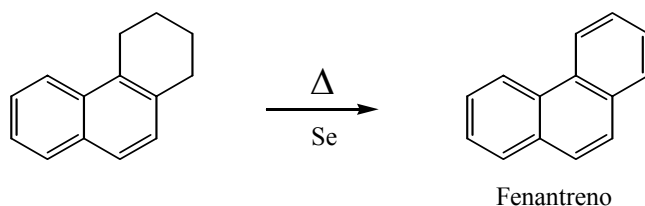


O tratamento com os catalisadores de hidrogenação (Pt, Pd, Ni, etc.) consiste, claramente, no reverso da reação de hidrogenação: na ausência de hidrogênio, o equilíbrio é deslocado no sentido da remoção de hidrogênio da molécula orgânica, especialmente se o produto formado for aromático.



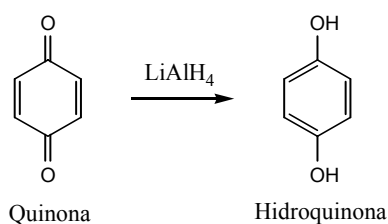
Esquema 2.5.6. Desidrogenação de decalina

Um método bem utilizado consiste em aquecer o composto orgânico com enxofre ou selênio, como no exemplo do esquema 2.5.7.



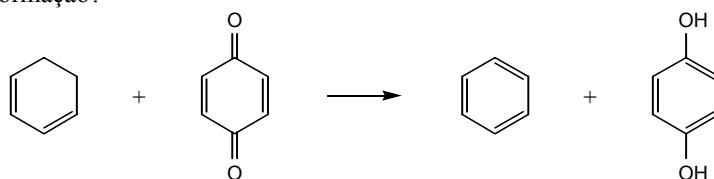
Esquema 2.5.7. Síntese de fenantreno

Problema 2.5.4. Quando a quinona é reduzida (por exemplo, com LiAlH₄), forma-se hidroquinona. Sabendo-se que a redução de uma cetona normalmente produz um álcool (é como se adicionássemos hidrogênio à ligação C = O, da mesma maneira que adicionamos hidrogênio à ligação C = C), explique o que ocorreu aqui.



Sugestão: faça a redução de **apenas uma** das duas cetonas e tente imaginar o que pode ocorrer com o produto.

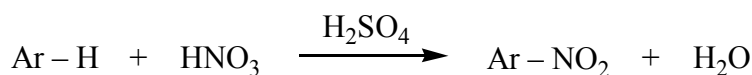
Problema 2.5.5. Os dois compostos não aromáticos abaixo, ao serem misturados em condições apropriadas, fornecem os dois compostos aromáticos mostrados. Será que você consegue explicar como ocorreu essa transformação?



Reações dos Compostos Aromáticos

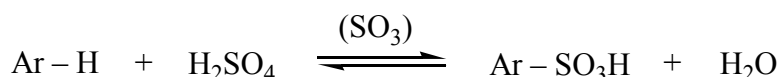
1. Nitração

Agente (ácido de Lewis): NO_2^+



2. Sulfonação

Agente (ácido de Lewis): SO_3 ou HSO_3^+



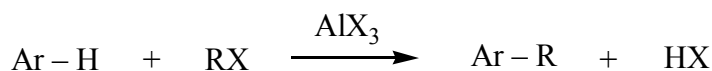
3. Halogenação

Agente (ácido de Lewis): X^+



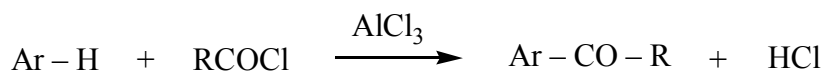
4. Alquilação de Friedel-Crafts

Agente (ácido de Lewis): R^+



5. Acilação de Friedel-Crafts

Agente (ácido de Lewis): $\text{RC}\equiv\text{O}^+$



Observação: não estão incluídas aqui reações muito importantes, como a reação de Sandmeyer, por exemplo, que será examinada em outra oportunidade.

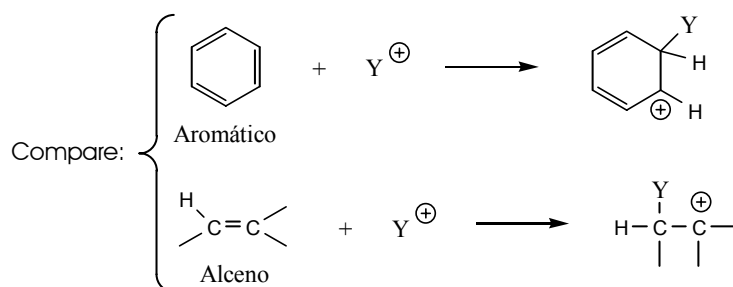
Esquema 2.5.8. Algumas reações dos compostos aromáticos

Os aromáticos podem sofrer vários outros tipos de reação, mas as reações mais corriqueiras, apresentadas no esquema 2.5.8, são de *substituição eletrofílica*. O composto aromático, nessas reações, age como *base de Lewis*, propriedade que resulta da disponibilidade dos elétrons que constituem a nuvem π da ressonância; essa disponibilidade deve, no entanto, ser bem qualificada em nossa memória segundo dois aspectos de grande importância:

1. **Disponível, mas não muito.** Os elétrons da nuvem π não estão tão disponíveis como o par de elétrons do nitrogênio da amônia, por exemplo, porque estão envolvidos no processo da ressonância. Os compostos

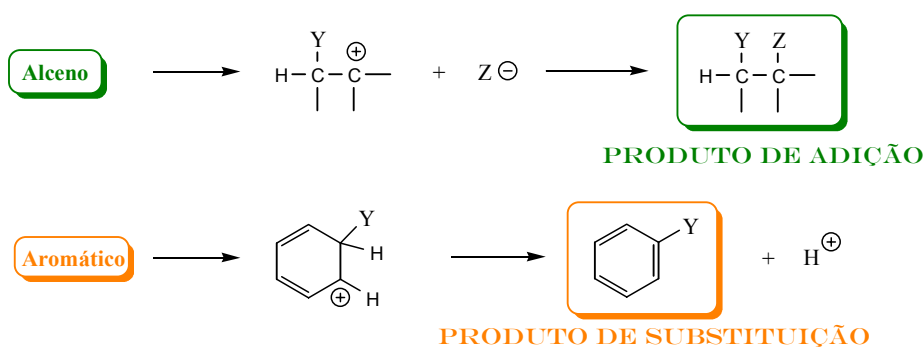
aromáticos são, em realidade, bases de Lewis *fracas* (mais fracas, por exemplo, do que os alcenos) e só reagem em extensão apreciável com ácidos relativamente fortes.

2. **Adição *versus* Substituição.** Um composto aromático reagindo como base de Lewis (cedendo um par de elétrons para fazer uma ligação com o ácido) constitui, claramente, uma reação de **adição**. Até este ponto a reação é semelhante à de um alceno com um ácido de Lewis.



Esquema 2.5.9. Comparação entre adições em aromáticos e em alcenos

Observe, porém, a grande diferença entre os dois intermediários do esquema 2.5.9: o intermediário proveniente do aromático perdeu, em relação ao material de partida, a energia de ressonância. Isto implica em uma maior dificuldade para a ocorrência da adição (requer ácidos mais fortes), mas o mais importante é que ***muda radicalmente o curso da etapa seguinte***: enquanto o intermediário proveniente do alceno aceita facilmente a adição de um nucleófilo, o intermediário proveniente do aromático ***prefere expulsar um grupo-que-sai eletrofílico para recuperar a energia de ressonância***.



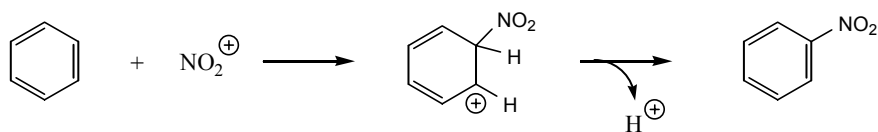
Esquema 2.5.10. Seqüência da comparação

Assim, enquanto os alcenos dão normalmente reações de **adição**, os aromáticos dão reações de **substituição** cujo mecanismo consiste de **adição seguida de eliminação**.

Substituição eletrofílica em aromáticos

Todas as reações do esquema 2.5.8 pertencem a essa categoria, e todas ocorrem por mecanismo estritamente semelhante: um ácido de Lewis positivo ou neutro (dos exemplos dados aqui, apenas o SO₃ é neutro) adiciona-se ao anel aromático,

formando um intermediário instável que em seguida perde H^+ e torna-se novamente aromático.

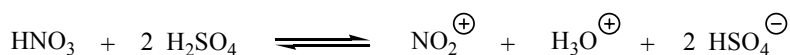


Esquema 2.5.11. Substituição eletrofílica em aromáticos

É conveniente, porém, estudar as várias reações separadamente, para examinar como são gerados os ácidos de Lewis envolvidos, e para fazer algumas comparações.

Nitração

Compostos aromáticos de reatividade média exigem, para a nitração, uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, ambos concentrados¹²⁰. Nesta mistura de ácidos ocorre o equilíbrio mostrado no esquema 2.5.12.



Esquema 2.5.12. Formação de NO_2^+

Nesta reação o ácido nítrico está agindo como *base*, e o ácido sulfúrico como *ácido*.

Problema 2.5.6. Escreva a fórmula do ácido nítrico como $HO-NO_2$ e tente explicar como é a formação do NO_2^+ .

Problema 2.5.7. Ácido nítrico concentrado (**sem** H_2SO_4) também produz NO_2^+ ; neste caso, uma molécula de ácido nítrico reage como base e outra molécula reage como ácido. Escreva as equações correspondentes.

Substratos aromáticos menos reativos podem requerer uso de ácido nítrico fumegante, e os mais reativos podem reagir com ácidos diluídos.

Um ponto importante é que nitrocompostos aromáticos formados neste tipo de reação **podem ser explosivos!** (Considere, por exemplo, o trinitrotolueno, TNT). A purificação dos produtos, principalmente a destilação, precisa ser feita com muito cuidado, porque os produtos poli-nitrados (os mais perigosos) são menos voláteis e tendem a se concentrar no balão de destilação, podendo provocar explosões no final.

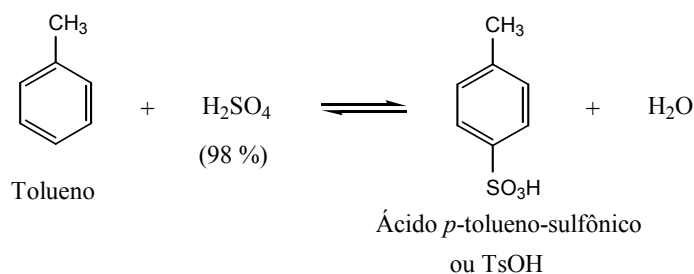
Uma reação secundária que freqüentemente acompanha a nitração é a *oxidação*. O ácido nítrico tem considerável poder oxidante e oxida muitos compostos orgânicos; com certos substratos aromáticos a oxidação é tão importante que torna impraticável a nitração simples com ácido nítrico.

Sulfonação

A sulfonação dos compostos aromáticos menos reativos exige o uso de ácido sulfúrico fumegante (contendo excesso de SO_3), e aí fica fácil imaginar que o ácido de Lewis ativo é o próprio SO_3 . Mas mesmo no caso do ácido sulfúrico concentrado

¹²⁰ Existem outros reagentes capazes de fazer nitração em aromáticos, como $NO_2^+ BF_4^-$, N_2O_5 em CCl_4 , etc., mas não vamos examinar esses casos.

normal, que é suficiente para sulfonar o tolueno, por exemplo, há evidência de que o agente sulfonante é o SO_3 .

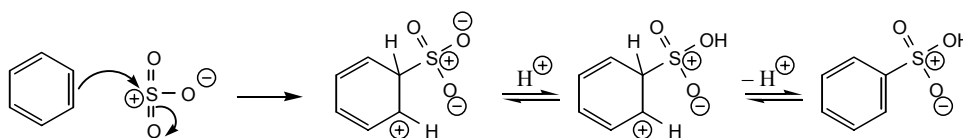


Esquema 2.5.13. Sulfonação do tolueno

Alguns autores, no entanto, defendem que em ácido sulfúrico concentrado o agente sulfonante é o HSO_3^+ .

Problema 2.5.8. Escreva equações que expliquem a formação de SO_3 e a formação de HSO_3^+ em ácido sulfúrico concentrado.

Um mecanismo razoável para a sulfonação com SO_3 é apresentado no esquema 2.5.14. Estude-o detalhadamente.



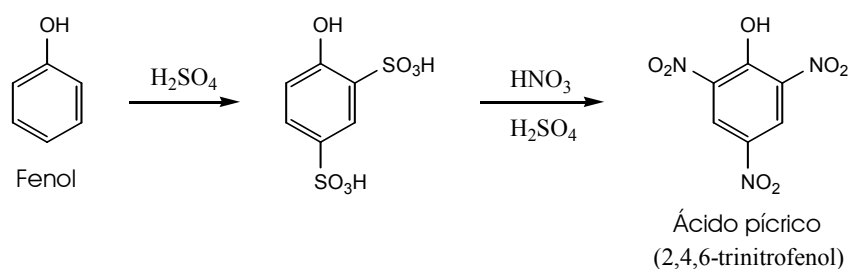
Esquema 2.5.14. Sulfonação com SO_3

Será que você consegue imaginar sozinho um mecanismo para a sulfonação com HSO_3^+ ?

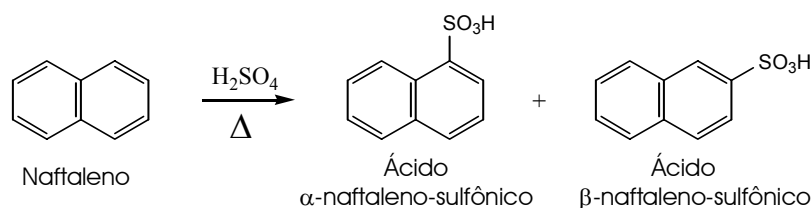
A sulfonação, ao contrário da maioria das outras substituições eletrofílicas em aromáticos, ***é francamente reversível***. (Será que isto quer dizer que a diferença de energia entre reagentes e produtos é *menor*, no caso da sulfonação, do que na maioria das outras substituições eletrofílicas? Este é um bom momento para dar uma outra olhadinha no capítulo 1.4 ou não?).

Esta característica tem várias conseqüências. Vejamos alguns exemplos.

1. Reações como a apresentada no esquema 2.5.13 (sulfonação do tolueno) devem ser executadas em condições que permitam a remoção de água do meio reacional para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do produto. Isto se consegue, por exemplo, refluxando a mistura de tolueno e ácido sulfúrico, fazendo o líquido que retorna passar por um separador de água (Dean-Stark).
2. Produtos sulfonados podem ser usados como material de partida para outras reações de substituição (em que o grupo-que-sai pode ser HSO_3^+ ou H^+), para evitar certos problemas. Como exemplo, considere a nitração do fenol para formar ácido pícrico: nitração direta resulta em muita oxidação e baixo rendimento; pode-se, então, fazer uma sulfonação do fenol e depois nitrar o produto, obtendo rendimentos bem melhores.

**Esquema 2.5.15. Nitração indireta do fenol**

3. A sulfonação do naftaleno dá resultados diferentes conforme a temperatura utilizada. Veja no esquema 2.5.16.



Temperatura de reação	Composição do produto	
	Isômero α	Isômero β
80 °C	principal	secundário
160 °C	secundário	principal

Esquema 2.5.16. Sulfonação do naftaleno

A explicação para isso é um pouco longa, mas no fundo é simples, e é muito importante como exemplo para a compreensão de várias reações químicas. Ocorre que o isômero β é *mais estável* (tem menor conteúdo de energia potencial) do que o isômero α ¹²¹. Em uma mistura reacional em equilíbrio, portanto, temos maior quantidade do isômero β (mais estável). Chamamos isso de *controle termodinâmico*: a proporção entre os produtos formados é controlada *termodinamicamente*, isto é, *pela estabilidade relativa dos produtos*. Isto é o que acontece a 160 °C.

Quando fazemos a reação a 80 °C, porém, as velocidades das reações diretas são razoáveis, mas as velocidades das reações inversas (que têm maior energia de ativação) são muito baixas: como consequência, *levaria muito tempo para a mistura reacional atingir o estado de equilíbrio*. Normalmente interrompemos a reação após uma satisfatória conversão de materiais de partida em produtos; neste ponto o sistema está ainda muito longe do equilíbrio, e *a proporção dos produtos reflete a diferença entre as energias de ativação para a formação de cada um deles*. Chamamos isso de *controle cinético*, ou seja, a proporção dos produtos é controlada pela diferença de *velocidade* com que cada um deles se forma.

¹²¹ A diferença não é muito grande. Em um cálculo aproximado feito rapidamente no programa de computador PCModel, encontramos 36,49 kcal/mol para o isômero α e 35,82 kcal/mol para o isômero β ; a diferença é de 0,67 kcal/mol, equivalente a 2,8 kJ/mol. Esta diferença pode parecer-lhe excessivamente pequena, mas na verdade implicaria numa proporção de 70 % do β para 30 % do α a 160 °C.

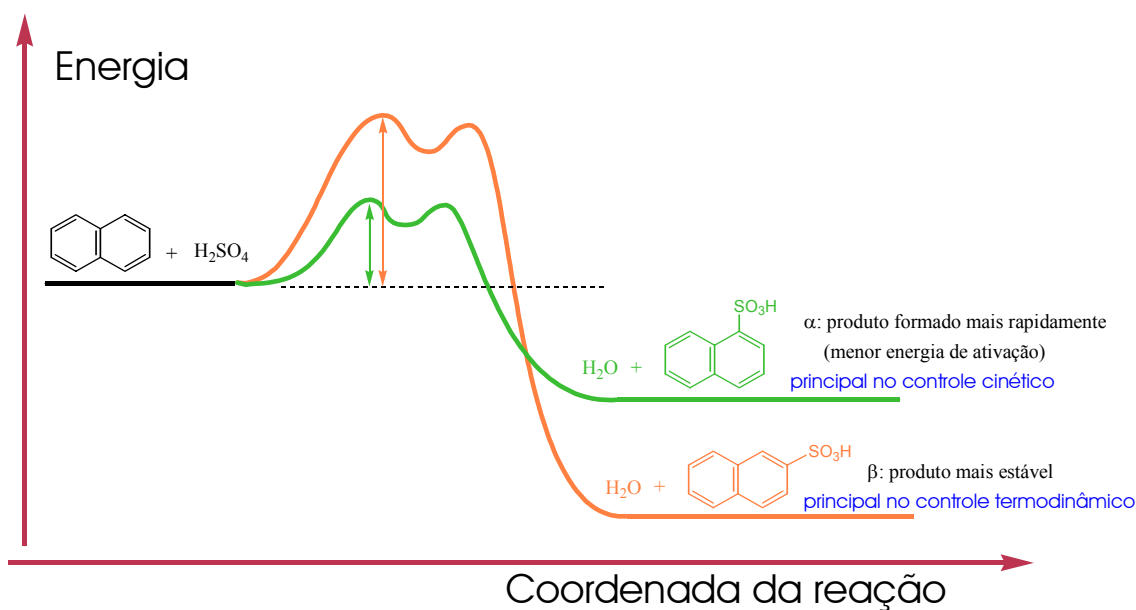


Figura 2.5.2. Controle cinético e termodinâmico

Para nos sentirmos realmente esclarecidos sobre este assunto, falta responder duas perguntas que já devem ter se insinuado em seus raciocínios:

1. Por quê o isômero β é mais estável do que o α? Observe a figura 2.5.3. O grupo SO_3H é um grupo relativamente grande e tem interações repulsivas com seus vizinhos na molécula, interações estas que elevam o nível de energia potencial da molécula (congestionamento estérico). Na figura foram assinalados os grupos que produzem as interações mais significativas: você pode ver que o isômero α tem uma interação *a mais*, aquela com o grupo (hidrogênio) assinalado em vermelho.

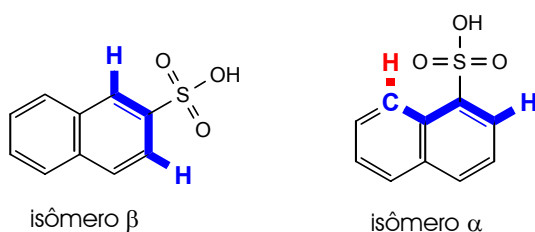


Figura 2.5.3. Congestionamento estérico em cada isômero

2. Por quê o isômero α forma-se mais rapidamente? Aqui precisaríamos considerar as energias dos estados de transição. Mas como os intermediários são carbocátions (de energia próxima à do estado de transição), podemos fazer, como temos feito para outros carbocátions, a aproximação razoável de examinar as energias dos carbocátions. O ataque à posição β produz um carbocátion que é um híbrido das formas canônicas apresentadas na figura 2.5.4.

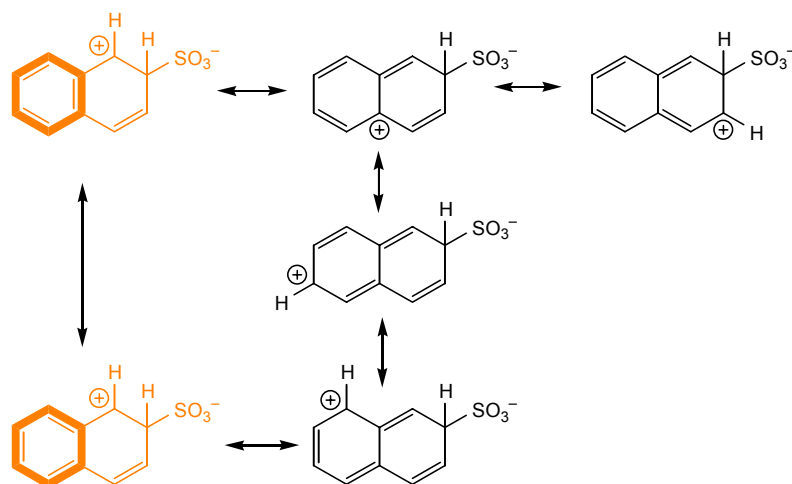


Figura 2.5.4. Formas canônicas resultantes de adição em β

Na figura 2.5.5 estão as formas canônicas do carbocátion que resulta da adição de SO_3 na posição α do naftaleno.

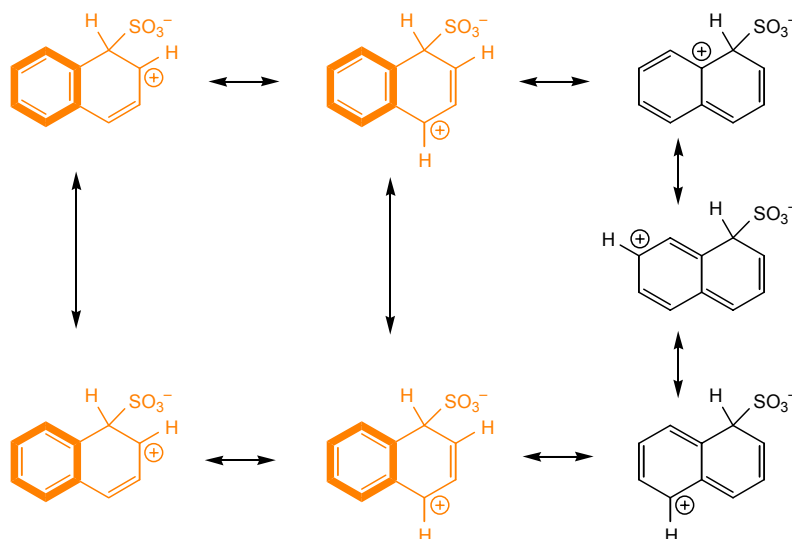


Figura 2.5.5. Formas canônicas resultantes de adição em α

Talvez você ache proveitoso, neste ponto, dar uma outra olhada na seção “Mesomerismo ou ressonância – efeito mesomérico” do capítulo 1.4, especialmente nos princípios numerados que aparecem no final da seção. O híbrido é mais estável quando tem maior número de formas canônicas razoáveis ou quando suas formas canônicas são mais estáveis. As figuras anteriores mostram que o híbrido resultante da adição em α é mais estável segundo ambos esses critérios: o número é óbvio, mas a diferença maior é pelo *número de formas canônicas especialmente estáveis porque preservam um anel aromático*. Observe as formas canônicas assinaladas em cor diferente nas figuras: elas têm um anel com um sexteto aromático intocado, e devem portanto desfrutar de uma energia de estabilização por ressonância semelhante à do benzeno (149 kJ/mol). A conclusão é, obviamente, que a adição em α produz um carbocátion intermediário mais estável (e, supostamente, um estado de transição mais estável, resultando em menor energia de ativação).

Observação 1. Às vezes os estudantes têm grande dificuldade para desenhar as formas canônicas, porque não conseguem visualizar o deslocamento dos elétrons que converte uma forma em outra. Uma maneira de melhorar isto é desenhar setas curvas indicando o deslocamento dos elétrons, por exemplo:

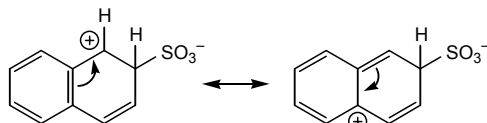


Figura 2.5.6. Formas canônicas e setas curvas

Temos evitado de fazer setas curvas em nossas figuras porque, quando há mais de duas formas canônicas, as setas na forma central tendem a confundir o estudante, porque ele não sabe se elas se referem à transformação na forma da direita ou da esquerda:

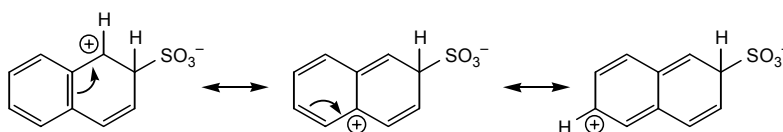


Figura 2.5.7. Setas curvas em um conjunto de três formas canônicas

Este problema se torna particularmente agudo quando uma mesma forma canônica pode se transformar em três outras (veja figura 2.5.4).

O estudante deve, para se familiarizar com esses processos, treinar exaustivamente escrevendo duas formas canônicas de cada vez, e colocando as setas curvas que indicam o deslocamento dos elétrons que converte cada uma das formas na outra (como na figura 2.5.6).

Observação 2. As formas canônicas dos carbocátions apresentadas nas figuras 2.5.4 e 2.5.5 foram feitas considerando a adição de SO_3 à forma canônica **A** do naftaleno (figura 2.5.8).

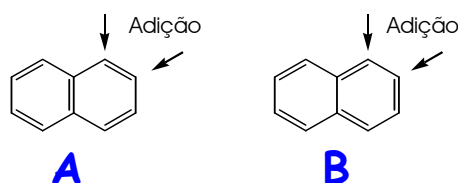


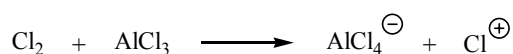
Figura 2.5.8. Duas formas canônicas do naftaleno

Experimente fazer a adição à forma canônica **B** do naftaleno e veja se os resultados são diferentes.

Halogenação

Apesar de a primeira etapa da halogenação de aromáticos ser muito semelhante à correspondente etapa da halogenação de alkenos (ataque de um X^+ a um orbital π), os halogênios normalmente não reagem com os aromáticos na ausência de algum ácido de Lewis que possa servir como catalisador.

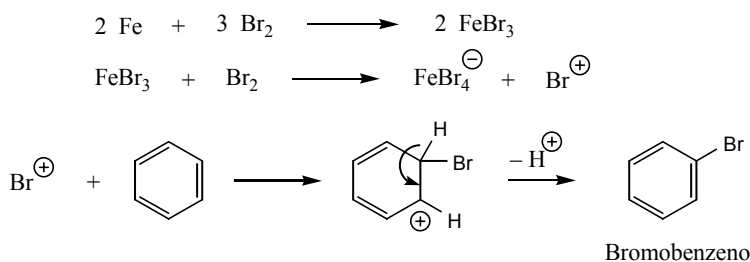
No caso dos alkenos, uma pequena polarização da ligação $\text{X}-\text{X}$ (que pode até ser induzida pelos elétrons do próprio orbital π) já basta para o ataque eficiente. No caso dos aromáticos requer-se uma carga mais bem definida, como a que se forma ao tratar cloro com AlCl_3 , por exemplo.



Esquema 2.5.17. Papel do ácido de Lewis na halogenação

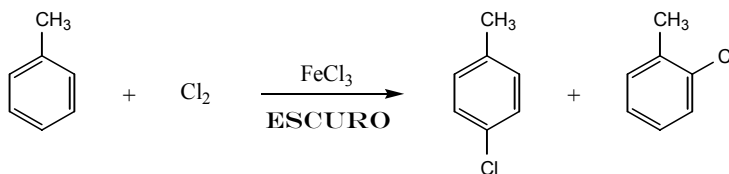
Naturalmente, para evitar misturas, seria necessário usar AlBr_3 quando se faz uma bromação. É muito mais fácil, porém, adicionar apenas um pequeno pedaço de

aram de ferro ao meio reacional: o ferro reagirá com o halogênio formando um pouco de FeX_3 que funcionará otimamente como catalisador.



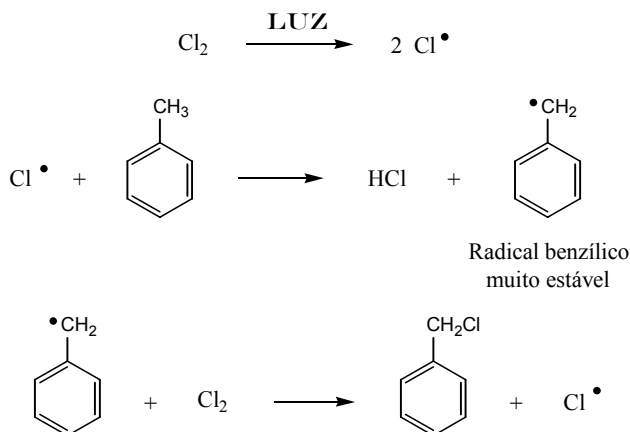
Esquema 2.5.18. Bromação do benzeno

É instrutivo examinar a reação de cloro com tolueno, que dá resultados bem diferentes conforme a maneira que se realiza a reação. No escuro, e na presença de catalisadores ácidos (de Lewis), ocorre cloração no anel aromático, como temos examinado com outros exemplos.



Esquema 2.5.19. Cloração de tolueno no escuro, com FeCl_3

Na presença de luz¹²², no entanto, a formação de radicais de cloro muda o curso da reação. Você se lembra que já discutimos que os radicais benzílicos são muito estáveis, não? Os radicais $\text{Cl}^\bullet$ encontram grande facilidade de remover um hidrogênio do CH_3 do tolueno, formando um radical benzílico, que prossegue fazendo as outras etapas normais da halogenação radicalar dos alcanos.



Esquema 2.5.20. Cloração do tolueno na presença de luz

Problema 2.5.9. Desenhe as estruturas de ressonância do radical benzilo e descubra por quê ele é muito estável.

Não apenas o tolueno, mas qualquer alquil-benzeno tem esse tipo de comportamento. Na presença de luz é clorada a posição benzílica da cadeia lateral.

¹²² Pode ser a luz solar direta, ou mesmo de uma lâmpada de tungstênio comum de 100 W.

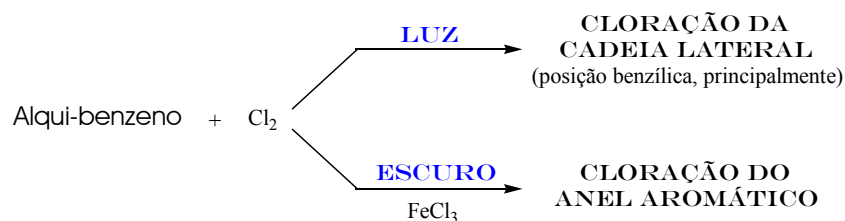
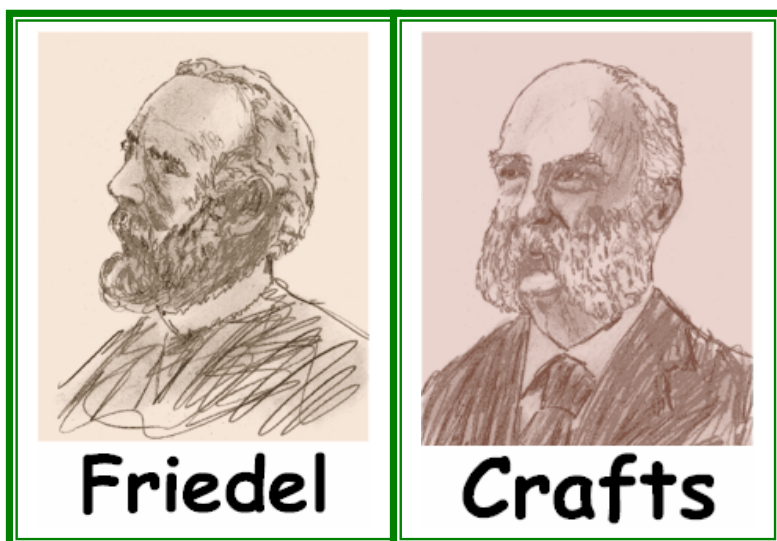


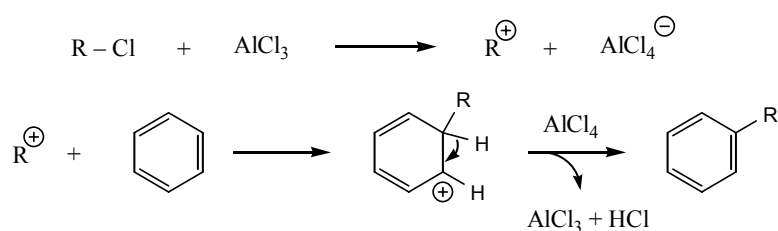
Figura 2.5.9. Cloração de alquil-benzenos

Alquilação de Friedel-Crafts¹²³

Esta reação, apesar da enorme importância histórica e da grande aplicação industrial, tem pequeno valor preparativo para trabalhos comuns de laboratório. Isto porque, como veremos logo adiante, a alquilação de Friedel-Crafts tende a gerar misturas de produtos poli-alquilados, o que é muito inconveniente nas preparações laboratoriais.

Temos, no entanto, que examiná-la para compreender os problemas e saber como contorná-los.

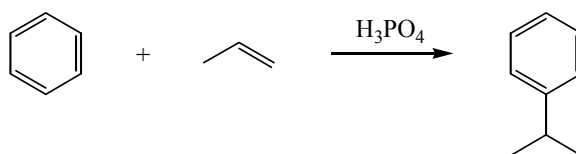
O ácido de Lewis na alquilação de Friedel-Crafts é normalmente um carbocátion. Em alguns casos não chega a se formar um carbocátion totalmente livre, mas é sempre um carbono deficiente de elétrons que inicia a reação. Geralmente a reação é descrita como a reação de um haleto de alquilo com aromáticos, na presença de AlCl_3 .



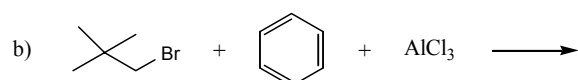
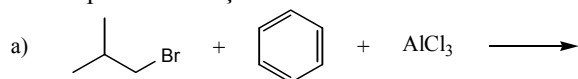
Esquema 2.5.21. Alquilação de Friedel-Crafts

No entanto, qualquer conjunto de reagentes capaz de gerar carbocátions pode ser utilizado, como no exemplo mostrado no esquema 2.5.22.

¹²³ Charles Friedel (1832-1899), químico francês, e James Mason Crafts (1839-1917), engenheiro de minas norte-americano, trabalhavam juntos em Paris quando descobriram esta reação. Sua primeira comunicação data de 17 de junho de 1877.

**Esquema 2.5.22. Uso de olefina + H^+ para gerar carbocátion**

Problema 2.5.10. Como se explica que uma mistura de benzeno, cloreto de *n*-propilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) e AlCl_3 dê origem à formação de isopropil-benzeno? Com base em sua resposta, sugira qual produto se deve esperar das reações abaixo:

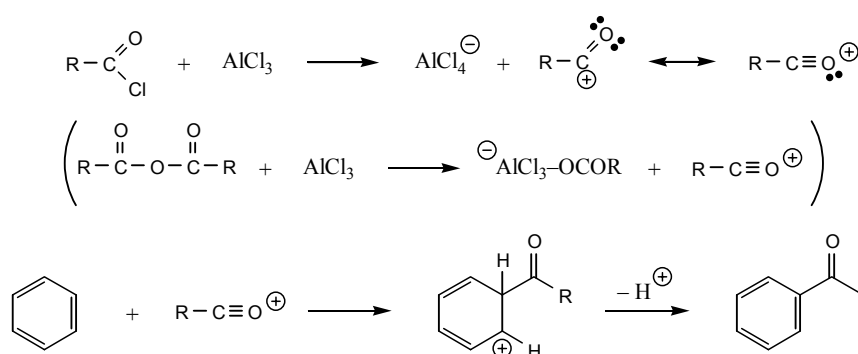


Problema 2.5.11. Que produto devemos esperar da reação entre benzeno, *tert*-butanol e H_2SO_4 ? Explique.

Acilação de Friedel-Crafts

Ao contrário da alquilação, a acilação de Friedel-Crafts tem grande valor preparativo para laboratório.

Trata-se de reação muito semelhante, onde utilizamos um cloreto de *acilo*¹²⁴ ao invés de cloreto de alquila. Pode-se também usar um anidrido de ácido. Forma-se aqui um tipo de carbocátion que ainda não vimos, um *acílio*, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$. Apesar de poder parecer-lhe um pouco estranho, trata-se de um carbocátion excepcionalmente estável, pois é estabilizado por ressonância e a forma canônica apresentada acima tem, na verdade, todos os átomos com seus octetos eletrônicos completos.

**Esquema 2.5.23. Acilação de Friedel-Crafts**

Problema 2.5.12. Compare o íon acílio com o carbocátion obtido a partir de um *gem*-diol (esquema 1.4.21, capítulo 1.4) e com o carbocátion que ocorre no tautomerismo ceto-enólico (esquema 2.4.23, capítulo 2.4). Alguma semelhança?

Na próxima seção veremos por quê esta reação é tão valiosa para os químicos interessados em preparar produtos aromáticos.

¹²⁴ Também se pode dizer “cloreto de acila”. Alguns autores usam “cloreto de ácido”, mas este nome não é muito apropriado.

Orientação e reatividade

Estes dois aspectos têm extraordinária importância nas reações de substituição eletrofílica em aromáticos. Estudamos os dois na mesma seção porque eles estão fortemente ligados um ao outro, como você logo perceberá.

A **reatividade**¹²⁵ de um composto aromático varia enormemente conforme as “substituições” existentes no anel aromático (tomamos sempre o hidrogênio como referência; qualquer grupo diferente de hidrogênio é considerado um substituinte, ou uma substituição). O tolueno e o fenol são muito mais reativos do que o benzeno, enquanto que o nitrobenzeno e o ácido benzóico são bem menos reativos do que o benzeno. A velocidade de bromação do tolueno é 605 vezes maior do que a velocidade de bromação do benzeno (mas a velocidade de nitração é apenas 23 vezes maior; é preciso um pouco de cautela ao avaliar o significado desses dados numéricos). Para avaliar a diferença de reatividade que existe entre os vários aromáticos, considere que a nitração pode exigir, para compostos menos reativos, uma mistura em partes mais ou menos iguais de ácido nítrico a 100 % e ácido sulfúrico concentrado; em contraste, para os compostos mais reativos, é suficiente um ácido nítrico aquoso a 40 %.

Quando já existe um substituinte no anel benzênico, o grupo que acrescentamos na reação de substituição eletrofílica tem três posições diferentes para entrar: em *orto* (1,2), em *meta* (1,3) ou em *para* (1,4) com relação ao substituinte existente. O estudo da existência ou não de uma preferência por algumas dessas posições relativas é o que chamamos de **orientação**.

Naturalmente você percebe que as questões sobre orientação e reatividade existem também para anéis contendo mais do que um substituinte; em geral, esses problemas tendem a se tornar mais complexos com o aumento do número de substituintes. Por agora, vamos examinar apenas os casos de um único substituinte.

Conforme o efeito que tenham sobre a reatividade, dividimos os substituintes em dois grupos:

1. **Ativantes** (aumentam a reatividade em relação ao H).

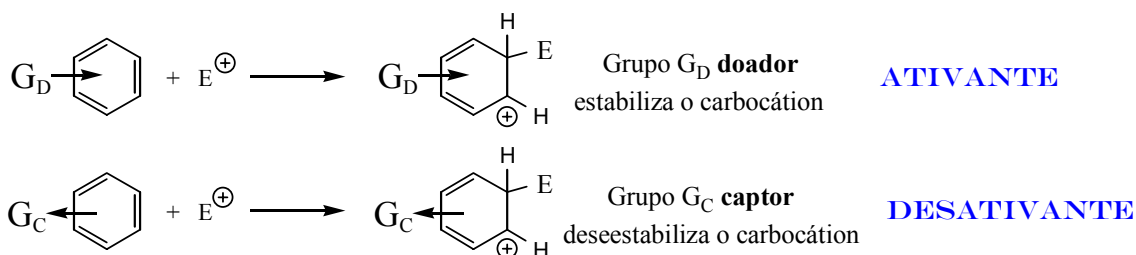
Exemplos: -R, -OR, -NR₂, -Ar, -NHAc

2. **Desativantes** (diminuem a reatividade em relação ao H).

Exemplos: -NO₂, -CN, -COOH, -CHO, -NR₃⁺, -Hal

E como é que esses grupos promovem ativação ou desativação do anel aromático? Nada de novo aqui. A primeira etapa da substituição eletrofílica em aromáticos é uma adição que produz um carbocátion, e é a etapa determinante da velocidade (a etapa mais lenta); já nos acostumamos a pensar que a formação de um carbocátion é geralmente tanto mais rápida quanto mais estável for o carbocátion; pois o efeito desses grupos consiste exatamente em estabilizar ou desestabilizar o carbocátion, seja por efeito indutivo ou mesomérico.

¹²⁵ Dizemos que um composto é **mais reativo** quando a reação com ele ocorre a uma velocidade **maior**; é costume também dizer que a reação aqui é **mais fácil**, ou que ocorre mais facilmente.



Esquema 2.5.24. Efeito de substituinte captor ou doador de elétrons

O efeito do grupo G , no entanto, tem grande diferença de intensidade conforme sua posição com relação ao carbocátion, e é aí que entra a questão da orientação.

Inicialmente, vamos examinar o carbocátion com mais detalhe. A ressonância, que é sempre possível nesses casos, estabiliza o carbocátion por espalhamento da carga elétrica. Quando examinamos as várias formas canônicas possíveis, no entanto, verificamos que a carga positiva está preferencialmente *localizada em determinados carbonos do anel*.

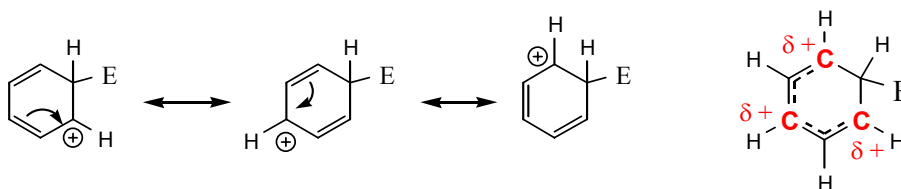


Figura 2.5.10. Localização da carga positiva

Examinando a figura 2.5.10 você vê que a carga positiva se localiza principalmente nos três carbonos do anel aromático que estão em posição *orto* ou *para* em relação ao carbono onde entrou o eletrófilo. É de se esperar, portanto, que tanto grupos ativantes como grupos desativantes tenham efeito *mais pronunciado* quando se localizam num desses três carbonos. O resultado disso é curioso:

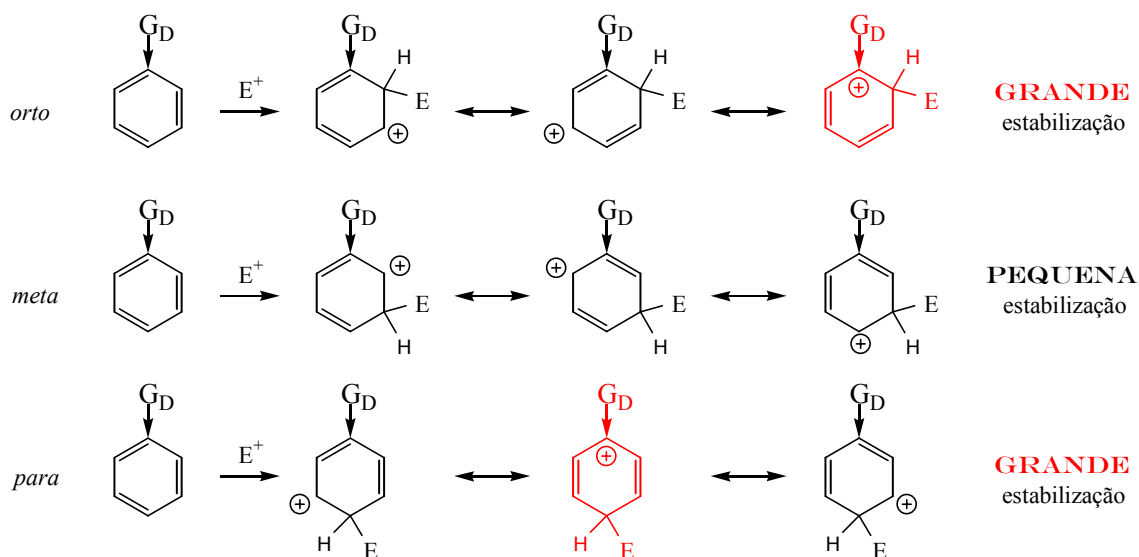
Grupos ativantes são geralmente *orto-para* dirigentes.

Grupos desativantes são geralmente *meta* dirigentes.

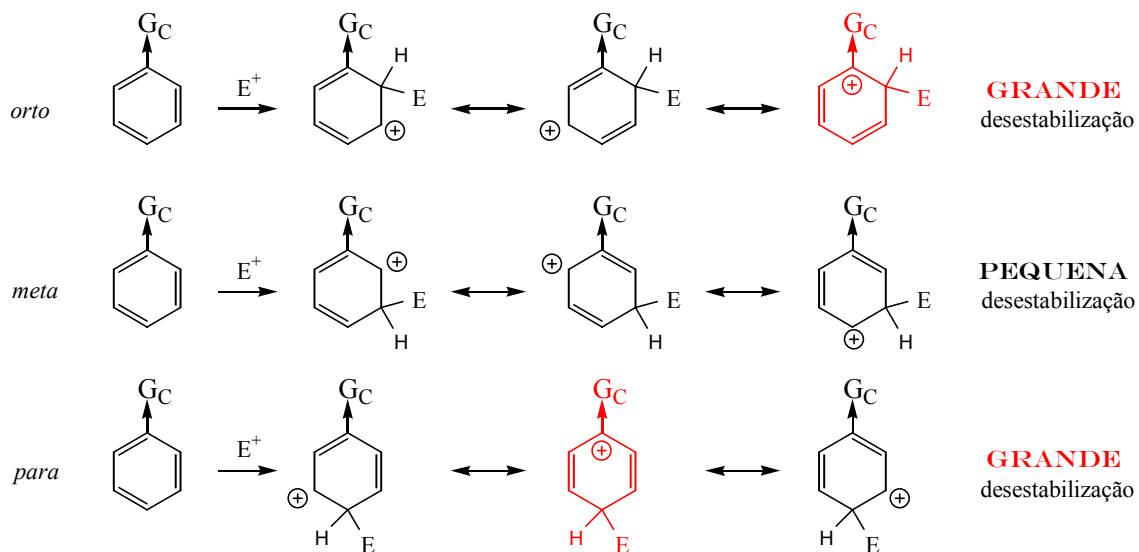
Entre os grupos comuns, apenas os halogênios constituem “exceção” relevante para essas regras, por razões que veremos logo adiante.

As regras se explicam da seguinte forma:

1. **Grupos ativantes:** são ativantes porque são **doadores**; seu efeito de ativação é **maior** quando o eletrófilo entra nas posições *orto* ou *para*; então o grupo dirige a substituição preferencialmente para essas posições.

Esquema 2.5.25. Grupo *orto-para* dirigente

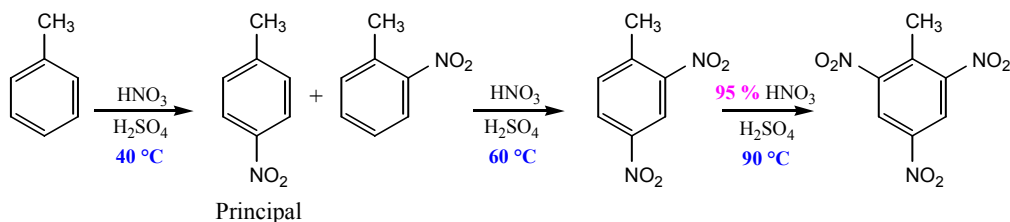
2. **Grupos desativantes.** São desativantes porque são **captadores**; seu efeito de desativação é **maior** quando o eletrófilo entra nas posições *orto* ou *para*; então o grupo dirige a substituição preferencialmente para a posição *meta*.

Esquema 2.5.26. Grupo *meta* dirigente

Não há realmente exceção para essas regras. O que ocorre é que os termos *doador* e *captor* são um pouco vagos, porque existem dois efeitos de grande importância (o efeito indutivo e o efeito mesomérico) e há casos em que o grupo em questão pode ser **captor indutivo** e, ao mesmo tempo, **doador mesomérico**; o efeito global desses grupos com relação à ativação e à orientação pode então ficar um pouco confuso. Mas vamos repetir o que já dissemos: dos grupos comuns, apenas os halogênios caem nesta categoria confusa.

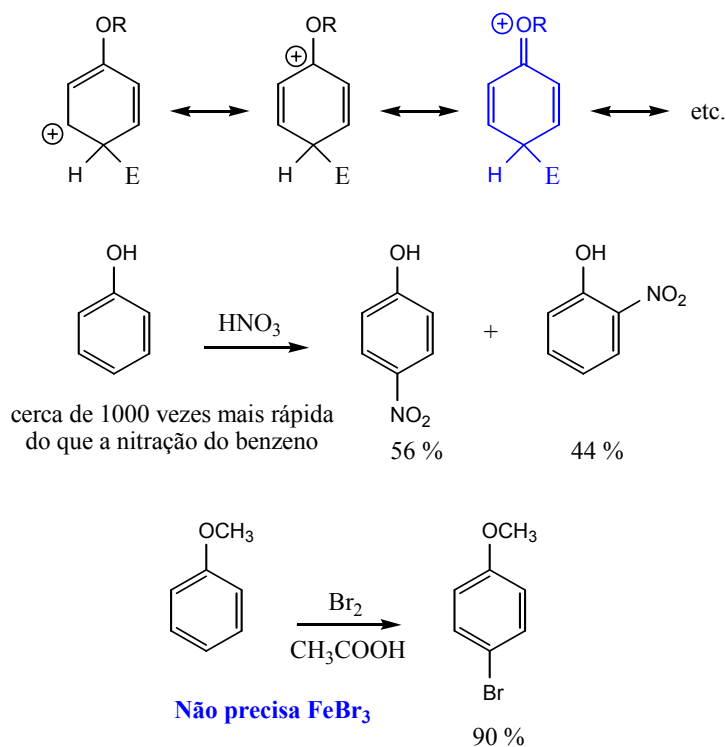
Vamos agora examinar rapidamente alguns desses grupos de forma individual.

Grupos alquilo. São doadores indutivos e também estabilizam carbocátions por hiperconjugação. Ativam moderadamente e são *orto-para* dirigentes.



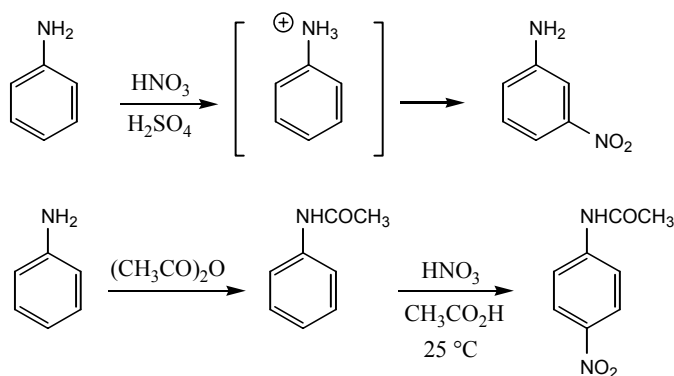
Esquema 2.5.27. Orientação de grupos alquilo

Grupos -OH e -OR. Apesar de serem captores indutivos, são doadores mesoméricos e o efeito mesomérico é muito superior ao indutivo. Ativam fortemente e são *orto-para* dirigentes.

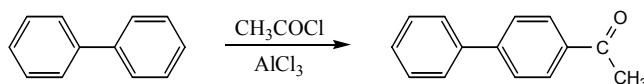


Esquema 2.5.28. Orientação de grupos -OH e -OR

Grupos amino -NH₂, -NHR, -NR₂. Como os grupos -OH e -OR, são doadores mesoméricos e captores indutivos, resultando em forte efeito doador global. Ativam fortemente e são *orto-para* dirigentes. **No entanto**, há um truque aqui: as aminas são fortemente básicas, e só apresentam efeito de ativação quando as condições para substituição eletrofílica não forem muito ácidas; em grande parte dos casos essas condições são ácidas, e a amina é transformada em sal de amônio, **que tem efeito contrário** (é desativante e *meta* dirigente). Compare os exemplos a seguir.

**Esquema 2.5.29. Orientação de grupos amino**

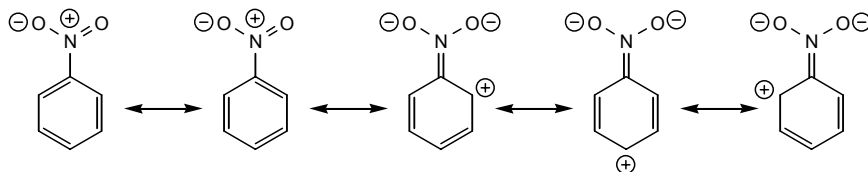
Grupos arilo, $-\text{Ar}$. Seu efeito de ressonância é muito forte. São ativantes e *orto-para* dirigentes.

**Esquema 2.5.30. Orientação de grupos arilo**

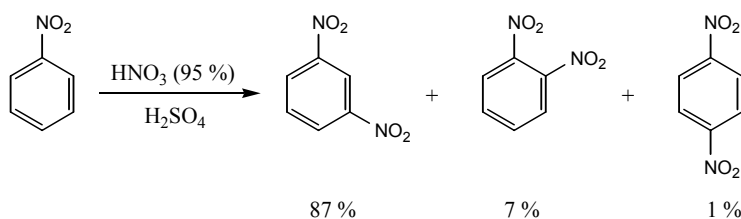
Problema 2.5.13. Faça as formas canônicas do intermediário para este caso (simbolize o grupo $-\text{COCH}_3$ como $-\text{Y}$ ou $-\text{E}$ para ficar mais fácil).

Grupo nitro, $-\text{NO}_2$. Este grupo é captor tanto indutivo como mesomérico. Tem efeito desativante e é *meta* dirigente.

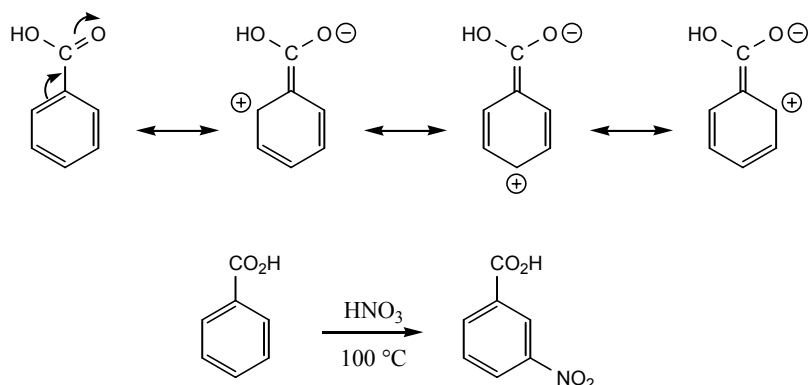
Ressonância no nitrobenzeno:



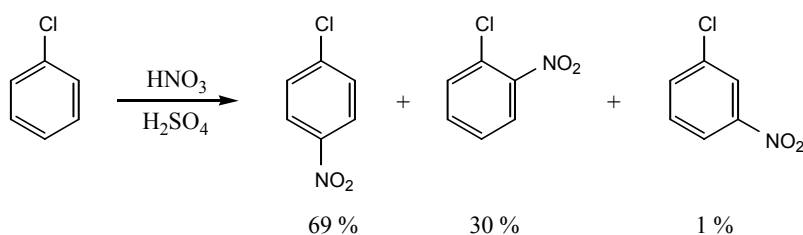
Exemplo de substituição eletrofílica:

**Esquema 2.5.31. Orientação de grupo nitro ($-\text{NO}_2$)**

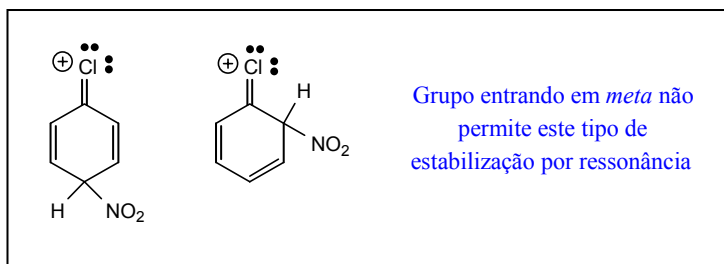
Grupos $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}$, $-\text{CHO}$. São todos semelhantes uns aos outros, e são desativantes e *meta* dirigentes. Seu efeito principal é mesomérico, e o exemplo mostrado para o ácido benzóico é ilustrativo.

Esquema 2.5.32. Orientação de grupo $-\text{COOH}$

Halogênios. Os halogênios têm efeito indutivo captor e efeito mesomérico (não tão forte como o do oxigênio ou nitrogênio) doador. Isto leva a um resultado que parece contraditório: o halogênio é *desativante* (devido ao forte efeito indutivo) mas é *orto-para* dirigente (porque o efeito mesomérico, mesmo não sendo tão grande, estabiliza melhor o intermediário correspondente a esses casos).



Velocidade desta nitração $\approx 1/30$ da velocidade de nitração do benzeno!



Esquema 2.5.33. Orientação de halogênios

Observe a figura 2.5.11. Os números indicam velocidades relativas e poderão dar a você uma idéia razoável da magnitude de alguns desses efeitos que estivemos mencionando.

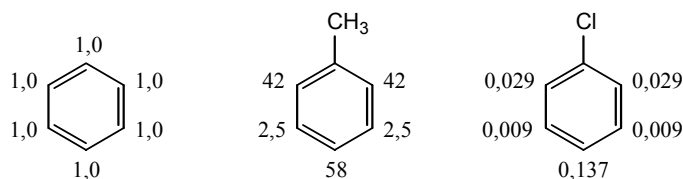


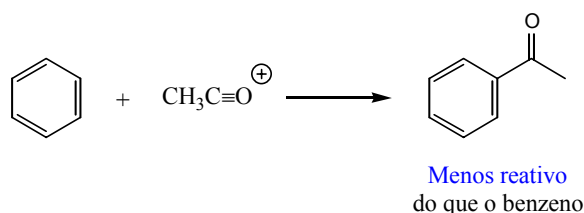
Figura 2.5.11. Velocidades relativas para a nitração

Friedel-Crafts: usar alquilação ou usar acilação?

O problema com a alquilação de Friedel-Crafts pode agora ficar claro para você: é que a alquilação introduz um grupo **ativante**; o produto da reação, portanto, é **mais reativo** do que o material de partida. A consequência é óbvia: logo que se formar uma quantidade razoável de produto, o agente alquilante preferirá fazer a reação **com o produto** (que é mais reativo do que o material de partida ainda presente), conduzindo à formação de misturas de produtos poli-alquilados (pois quanto maior o número de grupos alquilo que entram, mais reativo fica o produto).

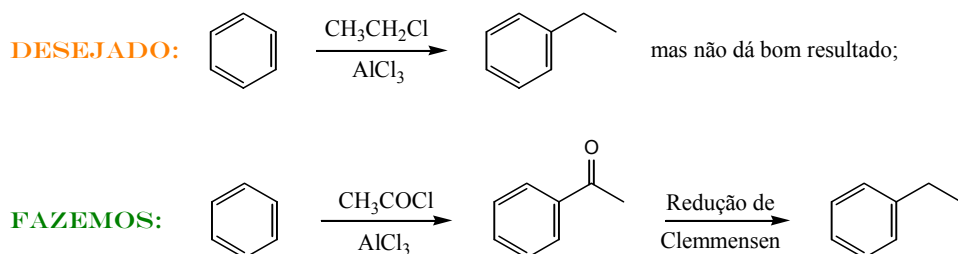
Assim a alquilação de Friedel-Crafts só é realmente conveniente para as indústrias químicas. Nas indústrias, pode-se facilmente recorrer ao expediente de usar apenas 1 – 2 % de agente alquilante, transformando apenas 1 – 2 % do material de partida (aí não ocorre poli-alquilação, pois a probabilidade de o agente alquilante encontrar uma molécula do produto para reagir é bem pequena) e depois separar o produto, reutilizando o material de partida que não reagiu.

Já com a acilação ocorre justamente o contrário: o grupo que é introduzido no anel é **desativante**, por isso não ocorre nenhuma poli-acilação.



Esquema 2.5.34. Alquilação versus acilação de Friedel-Crafts

Como podemos fazer muitas transformações em cetonas, podemos geralmente obter o produto que desejávamos de uma hipotética alquilação de Friedel-Crafts da seguinte forma: fazemos uma **acilação** de Friedel-Crafts e depois transformamos o produto obtido no grupo alquilo que desejávamos.

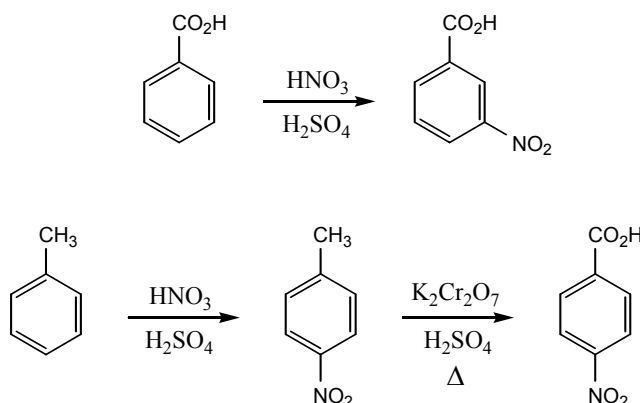


Esquema 2.5.35. Contornando o problema da alquilação

Síntese de compostos aromáticos

Quando queremos obter um composto aromático substituído de uma certa maneira, somos obrigados a considerar todos os aspectos já discutidos (e ainda vários outros) para decidir **como** obter o material desejado.

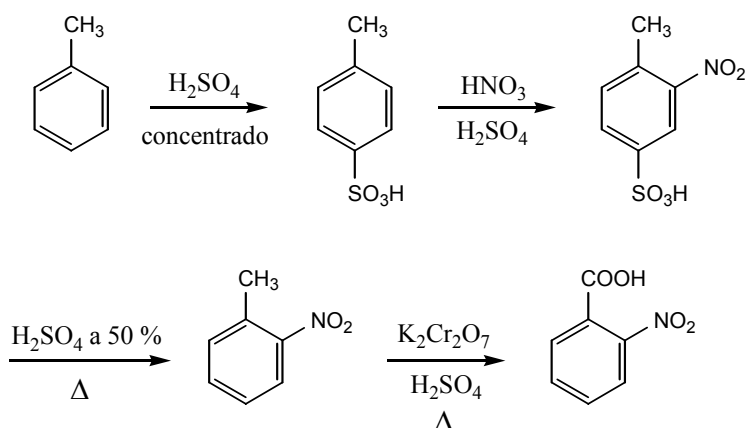
Se quisermos, por exemplo, obter o ácido *m*-nitrobenzóico, podemos fazer a nitração do ácido benzóico. Mas e se quisermos o ácido *p*-nitrobenzóico? Na verdade é relativamente simples: fazemos a nitração do **tolueno** e depois oxidamos o *p*-nitrotolueno a ácido benzóico.¹²⁶



Esquema 2.5.36. Síntese de ácidos *m*- e *p*-nitrobenzóicos

Mas e se desejarmos o ácido *o*-nitrobenzóico? Você já percebeu que os grupos *orto-para* dirigentes na verdade produzem geralmente bem mais produtos *para*-substituídos do que *orto*-substituídos (possivelmente devido a efeitos estéricos); como sintetizar um produto *orto*-substituído então?

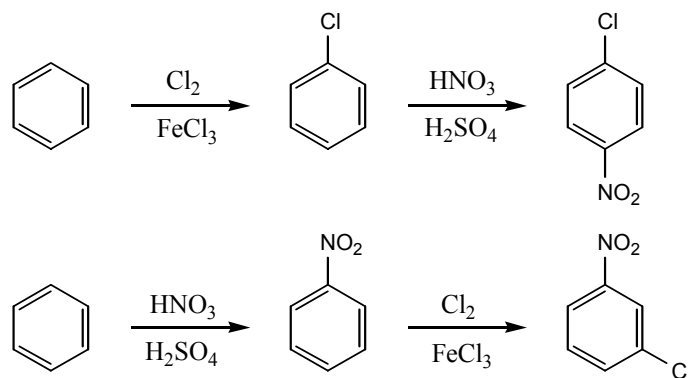
Aqui você precisaria se lembrar que a sulfonação é facilmente reversível. Podemos então usar a sulfonação para **bloquear** a posição *para* e depois removemos o grupo $\text{-SO}_3\text{H}$. Observe detalhadamente o esquema 2.5.37.



Esquema 2.5.37. Síntese de ácido *o*-nitrobenzóico

Em casos mais simples, a inversão da ordem das reações pode levar ao produto desejado. Compare as reações do esquema 2.5.38.

¹²⁶ É claro que você não poderia pensar nesta solução sem ter conhecimento a respeito da oxidação das cadeias laterais dos compostos aromático-alifáticos.

**Esquema 2.5.38. Inversão de ordem das reações**

Há, naturalmente, muitas outras possibilidades. A reação de Sandmeyer, por exemplo, que examinaremos após estudarmos as aminas, é uma ferramenta de grande versatilidade para a síntese de compostos aromáticos.

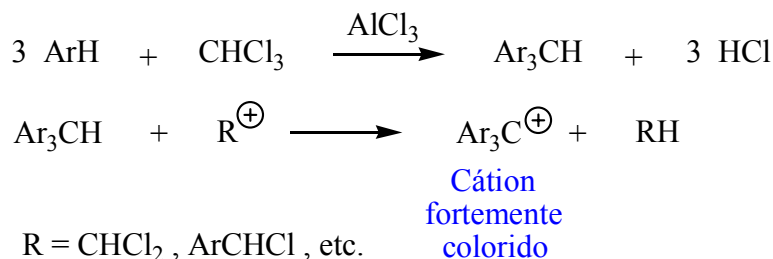
Análise dos Compostos Aromáticos

*

1. Testes de alcenos negativos

- 1.1. Não descoram a solução de Br_2 em CCl_4
- 1.2. Não descoram a solução de KMnO_4 a frio

2. Reação de Friedel-Crafts com clorofórmio

**Esquema 2.5.39. Análise dos compostos aromáticos**

Além das reações anteriormente discutidas (certa falta de reatividade com soluções diluídas de KMnO_4 e soluções de Br_2 em CCl_4 , por exemplo), os compostos aromáticos podem sofrer fácil alquilação de Friedel-Crafts com clorofórmio para gerar cátions fortemente coloridos. Há, porém, compostos alifáticos que podem dar alguma coloração neste teste, mas geralmente são cores fracas. O teste deve ser feito dissolvendo o composto aromático em clorofórmio em um tubo de ensaio e adicionando AlCl_3 de forma a que a maior parte do sólido branco fique nas paredes do tubo. Inclinando o tubo para molhar o sólido, podemos ver a cor na solução e também no sólido anteriormente branco.

Algumas cores características estão mostradas na tabela a seguir, mas naturalmente você deve estar consciente de que muitas variações são possíveis. As cores da tabela servem apenas como indicativo genérico muito vago.

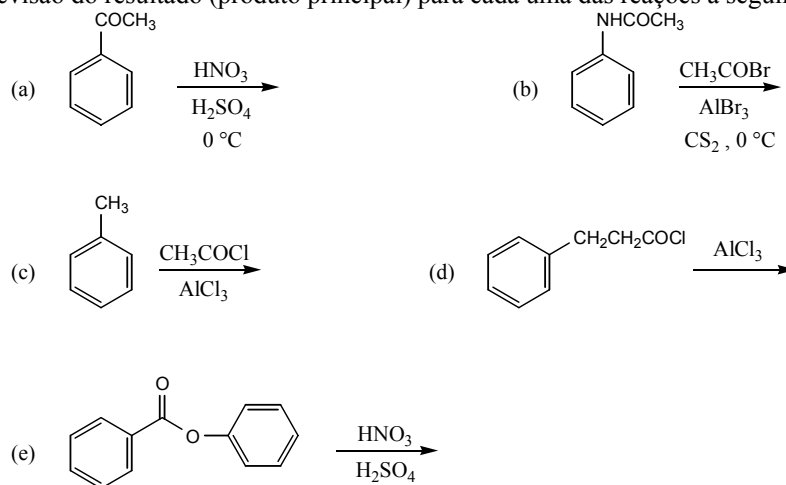
Tabela 2.5.2. Cores obtidas na reação com $\text{CHCl}_3/\text{AlCl}_3$

Composto	Cor
Benzeno e seus homólogos	Vermelho a alaranjado
Naftaleno	Azul
Fenantreno	Vermelho escuro, púrpura
Antraceno	Verde

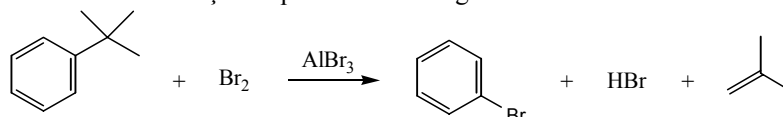
Os principais métodos de análise de aromáticos usados hoje em dia são, como para os demais compostos orgânicos, espectroscópicos e espectrométricos.

Problemas

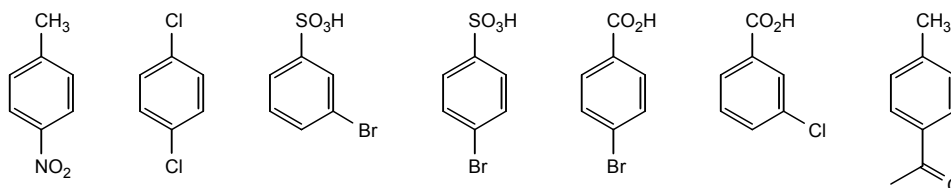
1. Faça uma previsão do resultado (produto principal) para cada uma das reações a seguir.



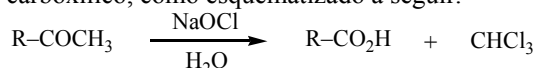
2. Explique o que aconteceu na reação esquematizada a seguir.



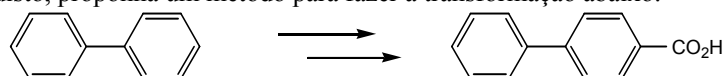
3. Proponha sínteses para os seguintes compostos, utilizando benzeno ou tolueno como materiais de partida.



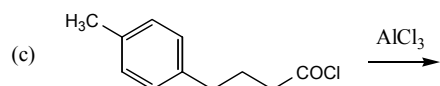
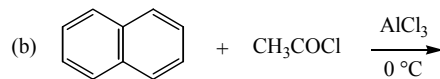
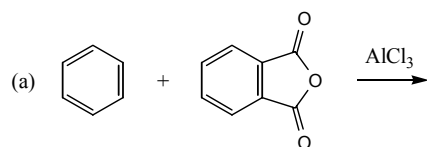
4. A “reação do halofórmio”, que estudaremos oportunamente, consiste em oxidar uma metil-cetona com NaOCl para obter um ácido carboxílico, como esquematizado a seguir.



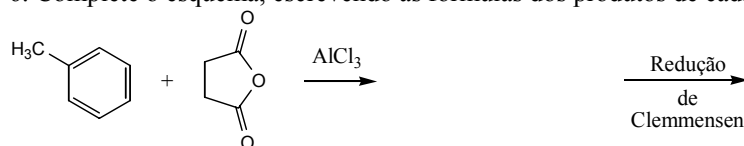
Sabendo disto, proponha um método para fazer a transformação abaixo.



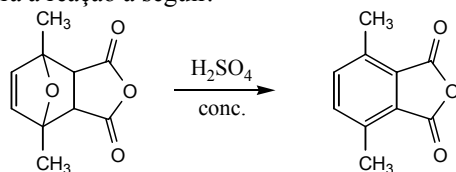
5. Que produto principal se deveria esperar das seguintes reações?



6. Complete o esquema, escrevendo as fórmulas dos produtos de cada etapa.

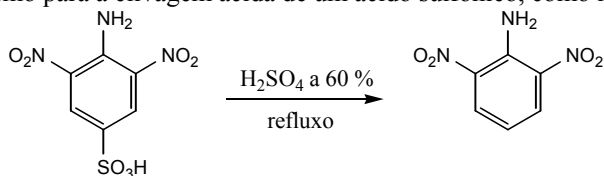


7. Proponha uma explicação para a reação a seguir.



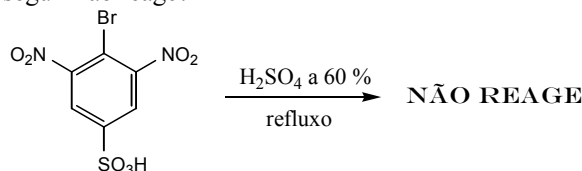
8. Quando se tenta usar ésteres ($\text{RCO}_2\text{R}'$), ao invés de cloretos de acilo ou anidridos, para fazer uma acilação de Friedel-Crafts, geralmente se obtém uma mistura complexa de produtos acilados e alquilados. Por quê será isso?

9. Proponha um mecanismo para a clivagem ácida de um ácido sulfônico, como mostrada no exemplo.

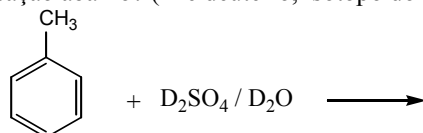


10. Baseado em sua resposta ao problema anterior, responda:

(a) Por quê o composto a seguir não reage?



(b) Qual deve ser o produto da reação abaixo? (D é deutério, isótopo do hidrogênio, ^2H).



Capítulo 2.6

Álcoois, Fenóis e Éteres

O grupo -OH é o grupo funcional dos álcoois e dos fenóis. Os éteres são os compostos de fórmula R-O-R , Ar-O-R , Ar-O-Ar . Veja na figura 2.6.1 a comparação das estruturas desses compostos com a da água.

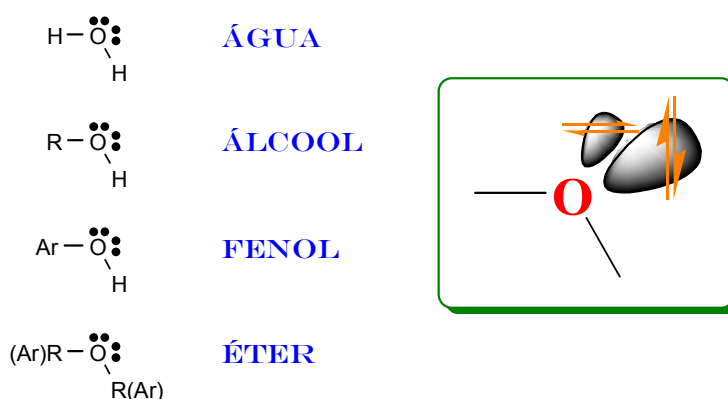
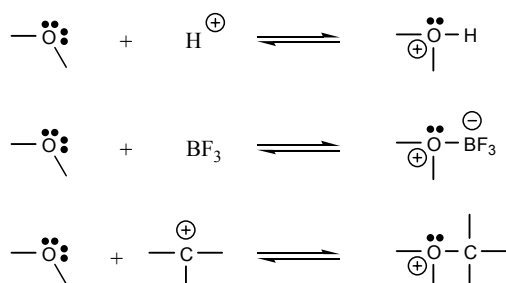


Figura 2.6.1. Comparação de estruturas moleculares

Problema 2.6.1. Qual é a hibridização do oxigênio em cada uma das estruturas da figura 2.6.1?

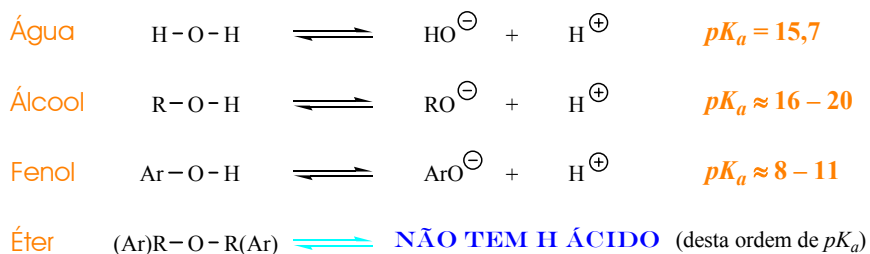
Todos esses compostos têm, em comum, um oxigênio com dois pares de elétrons que pode funcionar como base de Lewis, conforme mostrado no esquema 2.6.1.



Esquema 2.6.1. Reações de água, álcoois, fenóis ou éteres como bases

O produto de adição formado nessas reações é, muitas vezes, instável; o que vai acontecer posteriormente com o produto depende de muitos fatores, incluindo a estrutura do material de partida e a composição do meio reacional.

Há, porém, um aspecto em que os éteres são diferentes de todos os outros: os éteres não têm hidrogênio ligado a oxigênio. Este é um ponto muito importante porque a ligação O-H é fortemente polarizada, o que confere um certo caráter ácido ao hidrogênio (ele pode sair como H^+ com *relativa* facilidade); os éteres, portanto, são os únicos desses compostos que não podem apresentar este tipo de reação ácida.¹²⁷



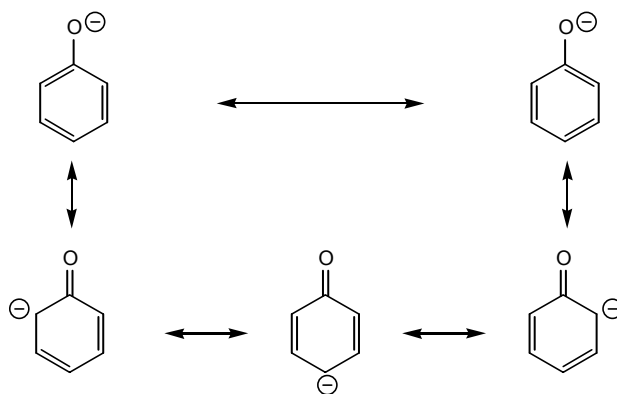
Esquema 2.6.2. Acidez de água, álcoois, fenóis e éteres

Já discutimos anteriormente essa questão de pK_a : pK_a menor significa que o composto é mais ácido, e composto mais ácido significa que o equilíbrio (como escrito no esquema 2.6.2) está mais deslocado para a direita.

Os álcoois são *menos* ácidos do que a água, porque o efeito indutivo doador do grupo R (em relação ao hidrogênio) *desestabiliza* o ânion $RO^{\ominus}$ (em relação a $HO^{\ominus}$), deslocando um pouco o equilíbrio para a esquerda (veja uma discussão melhor deste assunto um pouco adiante).

E por qual razão os fenóis são bem mais ácidos?

Deve-se isso a uma considerável estabilização do ânion $ArO^{\ominus}$ conseqüente do espalhamento (dispersão) da carga elétrica por efeito da ressonância.



Esquema 2.6.3. Espalhamento da carga elétrica por ressonância

Problema 2.6.2. Antes de continuar sua leitura (e sem dar uma olhadinha marota na tabela adiante) tente decidir qual composto deve ser mais ácido: o fenol ou o *p*-clorofenol?

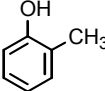
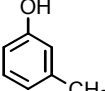
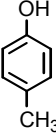
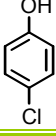
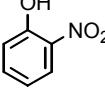
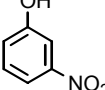
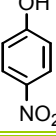
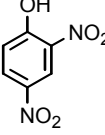
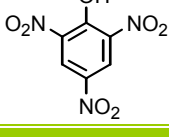
Naturalmente, espera-se que substituintes no anel aromático tenham influência pronunciada na estabilidade do ânion e, conseqüentemente, na acidez dos fenóis substituídos.

A tabela a seguir dá alguns exemplos.¹²⁸

¹²⁷ Naturalmente os éteres têm hidrogênios com acidez similar à dos alcanos, pelo menos. O que estamos afirmando aqui é que os éteres não têm hidrogênio com acidez comparável à dos álcoois ou fenóis.

¹²⁸ Como ocorre com as energias de ligação, os valores de pK_a também costumam variar bastante quando se consultam diferentes fontes. Não estranhe se encontrar, em outros textos, valores um pouco diferentes dos dados aqui.

Tabela 2.6.1. Valores de pK_a de alguns fenóis

Composto	Fórmula	pK_a
Água	H_2O	15,7
Fenol		9,9
<i>o</i> -Cresol <i>o</i> -Metilfenol		10,2
<i>m</i> -Cresol <i>m</i> -Metilfenol		10,0
<i>p</i> -Cresol <i>p</i> -Metilfenol		10,2
<i>o</i> -Clorofenol		8,1
<i>m</i> -Clorofenol		8,8
<i>p</i> -Clorofenol		8,2
<i>o</i> -Nitrofenol		7,2
<i>m</i> -Nitrofenol		8,3
<i>p</i> -Nitrofenol		7,2
2,4-Dinitrofenol		4,0
2,4,6-Trinitrofenol (ácido pícrico)		0,3

Problema 2.6.3. Procure explicar por quê o *m*-nitrofenol tem acidez menor do que os isômeros *orto* ou *para*.

Os álcoois também têm acidez dependente da estrutura. Na tabela 2.6.2 foram coletados alguns valores ilustrativos.

Tabela 2.6.2. Valores de pK_a de alguns álcoois

Composto	Fórmula	pK_a
Água	H-OH	15,7
Metanol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	16,6
Etanol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	16,8
Isopropanol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	17,2
<i>t</i> -Butanol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	19,2
2-Cloroetanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	12,9

Os valores desta tabela são para soluções aquosas. Vemos que aumentando o número de substituintes alquílicos, o pK_a aumenta (a acidez diminui), o que estaria de acordo com a interpretação de que substituintes alquílicos têm efeito indutivo doador.¹²⁹

¹²⁹ Há, no entanto, séria controvérsia sobre este ponto porque em fase gasosa o efeito dos grupos R parece ser contrário. Devemos encarar essas justificativas com moderação. O efeito de um grupo alquilo nas reações de substituição eletrofílica em aromáticos é certamente o efeito de um grupo doador. Mas pode ser que em outras circunstâncias ele possa estabilizar cargas negativas por dispersão, ou de outra maneira, dando a impressão de ser um grupo captor.

Note bem, no entanto, que a contradição só aparece em fase gasosa. ***Em solução o resultado é mesmo como se o grupo R fosse doador.*** A controvérsia ganha força apenas porque as pessoas, ***para justificar o resultado em fase gasosa***, entendem que a ordem de acidez em solução ***resulta de efeitos do solvente***, e não do efeito indutivo dos grupos alquilo.

O “efeito do solvente” seria a maior facilidade para solvatar os íons menores (como o OH^- , ou o CH_3O^-), diminuindo a força dessas bases pequenas bem solvatadas. O volumoso íon $t\text{-BuO}^-$, muito grande, seria pouco solvatado e, conseqüentemente, estaria livre para agir e apareceria como uma base muito mais forte.

Preparação dos Álcoois

1. A partir de alcenos

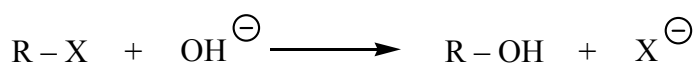
1.1. Por adição de água

- ★ Direta
- ★ Oximercuração - desmercuração
- ★ Hidroboração - oxidação

1.2. Por oxidação

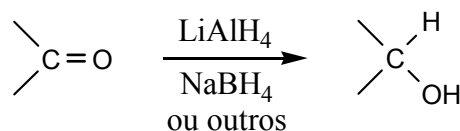
- ★ Com KMnO_4 a frio (glicóis)
- ★ Epoxidação / hidrólise (glicóis)
- ★ Com ácidos hipo-halosos (cloridrinas)

2. A partir de haletos de alquila

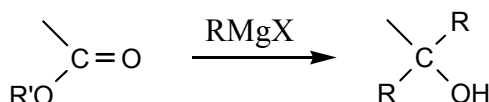
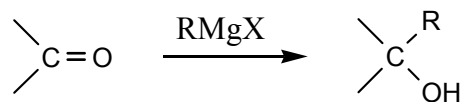


3. A partir de compostos carbonílicos (aldeídos, cetonas, ésteres)

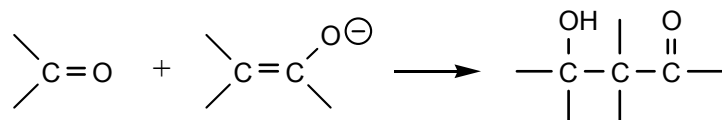
3.1. Por redução



3.2. Síntese de Grignard



3.3. Condensação aldólica



Esquema 2.6.4. Alguns métodos de preparação de álcoois

A partir de alcenos

Os alcenos podem ser uma ótima fonte para a preparação de álcoois, tanto na indústria como no laboratório. Já examinamos todas essas reações quando estudamos os alcenos, e você deve refrescar sua memória dando uma outra olhada no capítulo 2.3.

A partir de haletos de alquilo

Os haletos de alquilo podem sofrer substituição nucleofílica, com o íon OH^- (proveniente de hidróxidos de sódio, potássio, etc.) agindo como nucleófilo e substituindo o halogênio na molécula orgânica.



Esquema 2.6.5. Substituição nucleofílica em haleto de alquilo

O mecanismo deste tipo de reação pode ser unimolecular ($\text{S}_{\text{N}}1$) ou bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$), dependendo da estrutura do haleto de alquilo, do meio reacional (solvente), etc. Estudaremos alguns desses aspectos oportunamente.

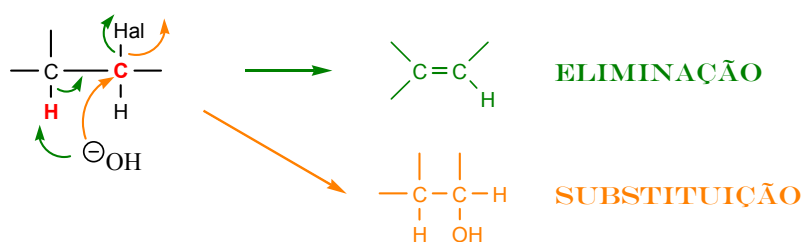
O mais importante aqui é outro ponto: como você estava lendo atentamente os parágrafos anteriores, certamente já percebeu uma aparente contradição. No capítulo 2.3 dissemos que o tratamento de haletos de alquilo com hidróxido de potássio resulta na formação de um alceno (reação de eliminação); como é que agora os mesmos reagentes formam um álcool ao invés de alceno?

Não fique aflito, a química orgânica não é fluida nem inconstante, e você não vai precisar aprender a decidir qual produto se forma numa reação considerando em qual capítulo está a reação.

Ocorre que a maioria das reações orgânicas tem mesmo reações concorrentes, que podem se dar com os mesmos reagentes, e o resultado é que há uma **competição** entre as várias reações possíveis.

No caso, trata-se da **competição** entre reação de **substituição** e reação de **eliminação**. As razões para isso são, realmente, bastante simples e evidentes.

Compostos orgânicos têm geralmente moléculas constituídas de vários átomos, com complexa distribuição eletrônica. Quando tratamos uma molécula orgânica com uma base de Lewis como o íon hidróxido (OH^-), a base pode atacar qualquer um dos centros ácidos (centros comparativamente deficientes de elétrons, ou centros onde a densidade eletrônica é menor) que existam na molécula. No caso de um haleto de alquilo, tanto o **carbono** (onde está o halogênio) como o **hidrogênio** (do carbono vizinho) são centros deficientes de elétrons (devido à polarização induzida pelo eletronegativo halogênio).



Esquema 2.6.6. Competição entre eliminação e substituição

As várias possibilidades que existem para ocorrência das reações orgânicas tendem a nos confundir, deixando-nos inseguros e dificultando o aprendizado. É por isso que normalmente não apresentamos todas as possibilidades de uma vez, mas vamos progredindo aos poucos, em doses homeopáticas. Geralmente é mais fácil aprender assim, mas temos também aspectos negativos envolvidos aqui.

Parênteses: pequena digressão

Observe, por exemplo, o esquema 2.6.6: se você estiver se esforçando para “compreender” a química orgânica, pode muito bem sair-se com a seguinte dúvida: por quê o hidrogênio marcado em vermelho é ácido, e o hidrogênio em preto não é? De fato, seria um contra-senso e estaria em contradição com afirmativas que fizemos anteriormente (está lembrado dos di-haletos que dão alcinos?). O hidrogênio em preto na realidade *é ácido*, mas para retirá-lo formaremos um intermediário de energia muito maior, um **carbênio**, o que torna a reação mais difícil e exige, normalmente, bases mais fortes.



Esquema 2.6.7. Formação de carbênio

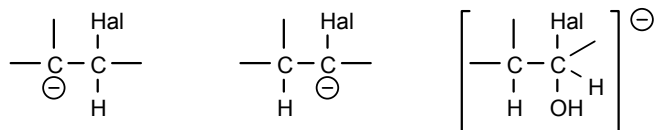
Por este exemplo você vê que as simplificações feitas com a intenção de *não confundir* os raciocínios podem ter, muitas vezes, o efeito exatamente oposto.

Na realidade, para compreender bem este assunto você tem que considerar, antes de tudo, os diferentes significados que pode ter a expressão “centro ácido”. Quando falamos da acidez de um álcool ou fenol, estamos nos referindo a um hidrogênio que *pode efetivamente ser retirado como H⁺*, deixando um ânion relativamente estável que tem existência real.



Esquema 2.6.8. Acidez de um álcool ou fenol

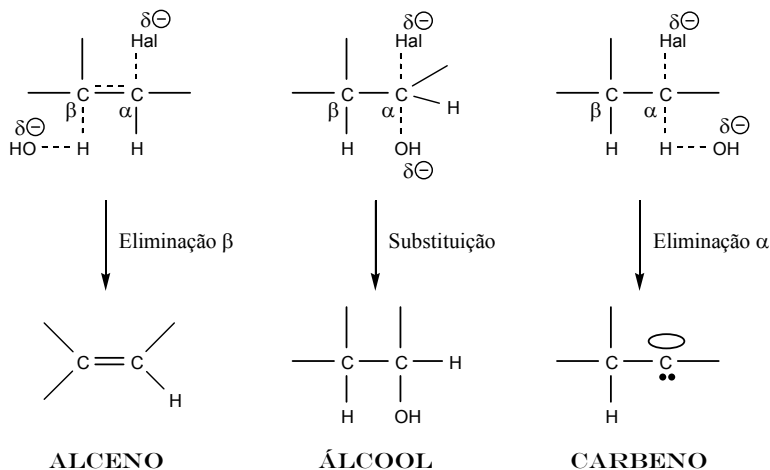
O tratamento de um haleto de alquila com NaOH, porém, não produz nenhuma entidade química similar a R-O⁻ em quantidade apreciável; todas as entidades que poderiam ser produzidas aqui têm conteúdo muito alto de energia, ou são impossíveis (como aquela que tem um carbono pentavalente).



Carbono pentavalente!!

Figura 2.6.2. Produtos que seriam obtidos em hipotéticas reações ácido-base

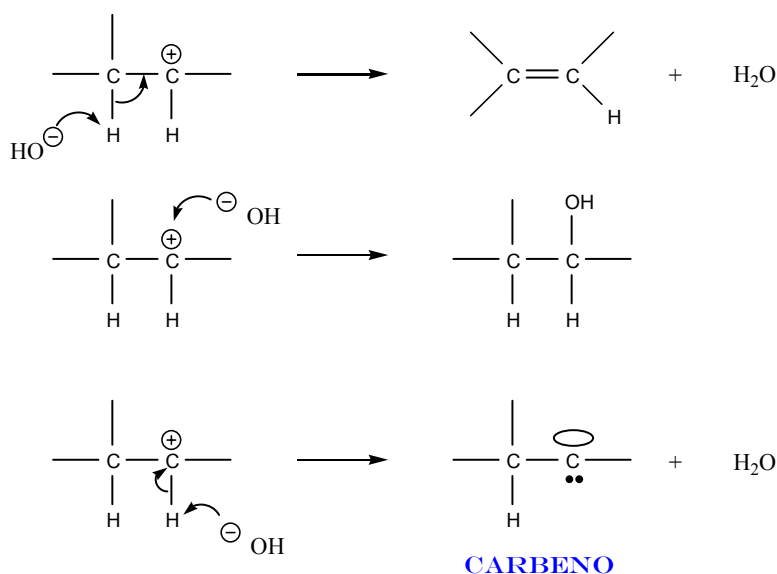
Os centros mencionados são relativamente ácidos por serem deficientes de elétrons (e por isso atraem as bases), mas na verdade eles só podem reagir com bases *porque outras transformações simultâneas levam a estados de transição relativamente estáveis*, e, finalmente, a produtos estáveis. Uma transformação que ocorre em todos os casos é a ruptura da ligação carbono-halogênio.



Esquema 2.6.9. Forma mais correta de apresentar essas reações ácido-base

Nos dois primeiros casos do esquema 2.6.9 são produzidas substâncias estáveis, mas no terceiro caso é produzido um intermediário muito reativo, um carbeno; não é difícil imaginar que o estado de transição para produzir este carbeno tem energia muito alta, e por isso essa reação normalmente não compete com as outras duas. Mesmo que você possa achar que o hidrogênio ligado ao carbono α do haleto é “mais ácido” (mais deficiente em elétrons) do que o hidrogênio ligado ao carbono β , ele normalmente não sai porque não há outras transformações possíveis que levem a um estado de transição relativamente estável. De fato, eliminações α normalmente são feitas apenas com substratos (como o CHCl_3) que não podem sofrer eliminação β , e geralmente se requer uma base bem forte e volumosa (como o KOtBu), para evitar a competição com a substituição.

Isto pode, talvez, ficar mais claro se você pensar nas mesmas reações como se estivessem ocorrendo não como consequência da ação de uma base, mas iniciando-se por uma saída espontânea (ou estimulada por um ácido de Lewis, não importa) do haleto. Se o haleto sair com o par de elétrons da ligação, deixará o carbocátion; quais das reações do esquema 2.6.10 você acha que o carbocátion poderia preferir fazer?



Esquema 2.6.10. Reações hipotéticas de um carbocátion

Mas, voltando de nossa digressão, a questão que se apresenta naturalmente aqui é: quando é que ocorre eliminação e quando é que ocorre substituição? A resposta é complicada porque o problema pode ter muitas facetas diferentes.

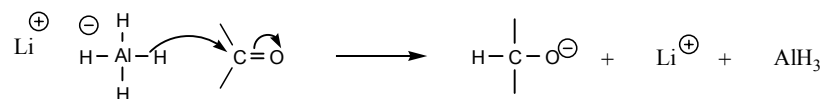
Mais tarde faremos um estudo mais detalhado dos mecanismos das reações e poderemos compreender melhor vários aspectos. Por ora, considere apenas que substituições nucleofílicas em haletos ocorrem mais facilmente com haletos menos substituídos; haletos mais substituídos (principalmente os terciários) tendem a dar mais produtos de eliminação.

Bases relativamente diluídas e na presença de água favorecem substituição; bases mais concentradas e na ausência de (muita) água (como KOH em etanol) favorecem eliminação.

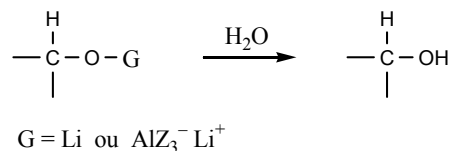
A partir de compostos carbonílicos

Compostos carbonílicos são aqueles que contêm o grupo funcional $\text{C}=\text{O}$, denominado *carbonila*. Contendo um carbono sp^2 ligado a oxigênio sp^2 , este grupo se

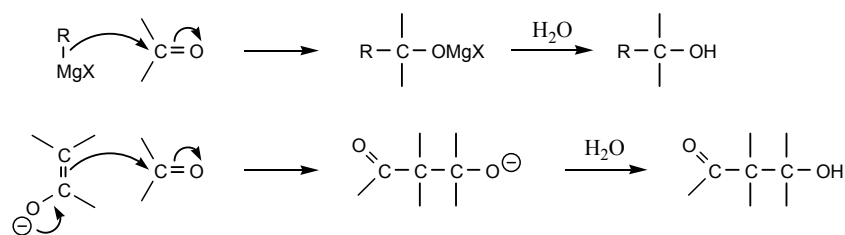
Nas **reduções** podemos empregar hidretos metálicos como o hidreto de alumínio e lítio (ou tetra-hidretoaluminato de lítio), LiAlH_4 , ou o boro-hidreto de sódio, NaBH_4 , que são reagentes capazes de transferir hidretos (H^-) para substratos que os possam receber.



Tanto o Li^+ como o AlH_3 são ácidos de Lewis que podem se combinar com o O^- do produto orgânico. A reação pode prosseguir, utilizando os demais hidrogênios ligados ao alumínio (estando o alumínio ligado ao O^- do composto orgânico). Quando, no final da reação, adicionamos água ao meio, o alcóxido se transforma finalmente em álcool.



A *síntese de Grignard* e a *condensação aldólica* são reações muito similares, em que o nucleófilo agora é um grupo R.

**Esquema 2.6.13. Síntese de Grignard e condensação aldólica**

Na condensação aldólica o nucleófilo é um *enolato*, um ânion também gerado a partir de um composto carbonílico, que deixaremos para estudar melhor no capítulo 2.8.

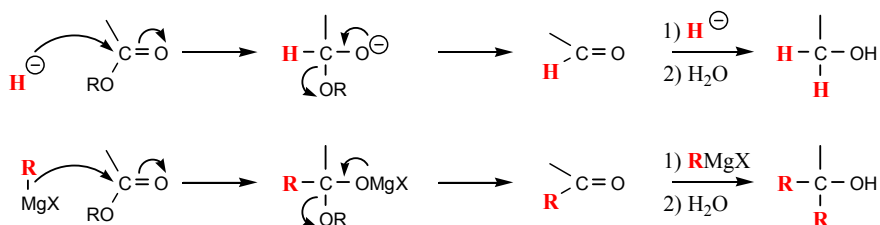
Ao contrário do que ocorre na redução, a síntese de Grignard e a condensação aldólica resultam em aumento da cadeia carbônica, o que é um ponto essencial para se fazer síntese orgânica (preparação de moléculas maiores ou mais complicadas a partir de moléculas menores ou mais simples).

Ésteres

Os ésteres não são exatamente compostos carbonílicos porque, apesar de também possuírem o grupo C=O, têm um grupo -OR ligado ao carbono carbonílico que modifica bastante suas propriedades.

Para as reações que estamos estudando aqui, porém, as diferenças são menos relevantes do que as semelhanças, e vamos neste momento incorporar os ésteres como compostos carbonílicos.

A diferença fundamental que os ésteres apresentam é que eles têm um grupo -OR, que apresenta razoável tendência para sair das moléculas dos intermediários; o produto da primeira adição, portanto, costuma perder OR⁻ formando um aldeído ou cetona, que pode reagir novamente.

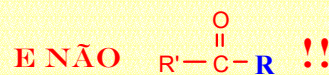
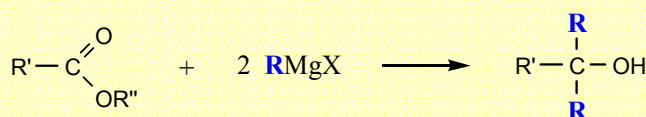
**Esquema 2.6.14. Reação de ésteres com hidretos e reagentes de Grignard**

Problema 2.6.4. Seria correto dizer que a redução de ésteres produz somente álcoois primários? E a redução de aldeídos e cetonas, que tipos de álcoois podem produzir?

Problema 2.6.5. Que tipo de álcool (primário, secundário ou terciário) pode produzir a síntese de Grignard com: a) aldeído fórmico (H₂C=O); b) outros aldeídos; c) cetonas; d) ésteres? Existe alguma diferença entre os álcoois obtidos em (c) e em (d)?

Problema 2.6.6. Existe algum éster que possa produzir álcoois secundários quando tratado com reagentes de Grignard?

Por alguma razão não muito evidente, os estudantes têm forte tendência a ignorar um aspecto fundamental da reação de um reagente de Grignard com ésteres: o fato de que o produto intermediário produzido, uma cetona, *é mais reativa* do que o éster; como resultado, *não conseguimos obter cetonas ao reagir RMgX com ésteres: o produto é um álcool terciário, resultante da adição de DOIS equivalentes de RMgX ao éster original.*



Preparação dos Fenóis

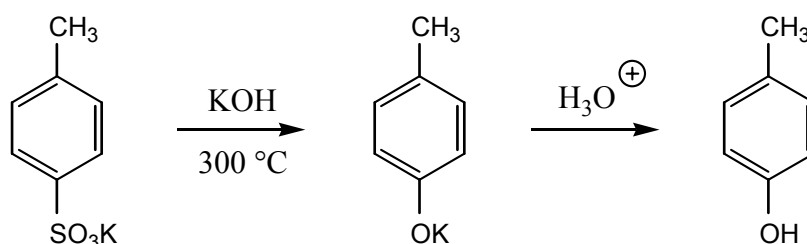
1. Obtenção industrial

- 1.1. Extração do alcatrão de hulha
- 1.2. Vários processos sintéticos (Hock-Lang, Raschig-Hooker, etc.)

2. Hidrólise de sais de diazônio



3. Fusão de sulfonatos com KOH / NaOH



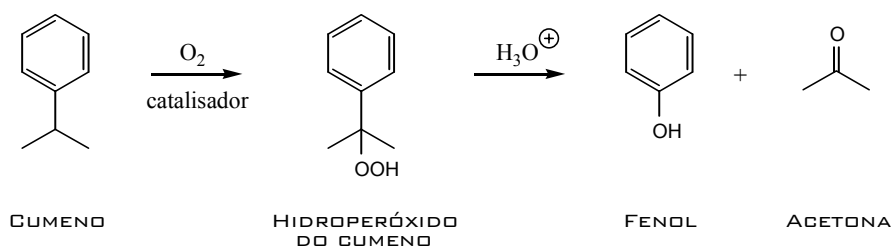
Esquema 2.6.15. Alguns métodos de preparação de fenóis

Obtenção industrial

Uma parte considerável dos fenóis produzidos industrialmente é obtida por simples extração e separação. O alcatrão de hulha é uma das fontes do fenol e dos cresóis.

Mas há também muitos processos sintéticos utilizados; alguns são idênticos aos que também usamos nos laboratórios, mas vários outros usam recursos que somente na indústria se conseguem obter com relativa facilidade.

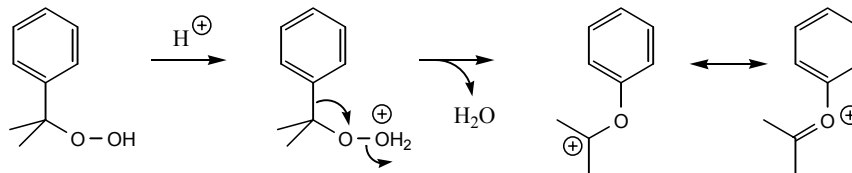
O próprio fenol, o mais simples dos fenóis, adquiriu extrema importância como matéria prima para vários polímeros, como as resinas de fenol-formaldeído, e também (após várias transformações químicas, passando por ciclo-hexanol, etc.) para polímeros do tipo Nylon. Grandes quantidades de fenol são requeridas pela indústria, e o processo mais utilizado é o desenvolvido por H. Hock e S. Lang em 1944. Consiste em oxidação de cumeno com ar na presença de catalisador para produzir o hidroperóxido do cumeno, que depois é clivado com catalisadores ácidos para dar origem a fenol e acetona, principalmente.



Esquema 2.6.16. Preparação industrial de fenol (Hock-Lang)

Tema para reflexão: o mecanismo de formação de hidroperóxidos por reação com oxigênio do ar envolve a formação de um radical no carbono onde vai entrar o grupo –OOH. Você vê alguma razão para se utilizar cumeno (e não, por exemplo, tolueno) neste método de preparação industrial de fenol? Observe a clivagem do hidroperóxido representada no esquema 2.6.17, e imagine esta reação sendo conduzida com o hidroperóxido do tolueno. Você vê mais alguma razão para usar cumeno neste método?

O mecanismo da clivagem do hidroperóxido é relativamente simples, envolvendo migração do grupo fenilo para o oxigênio deficiente de elétrons.

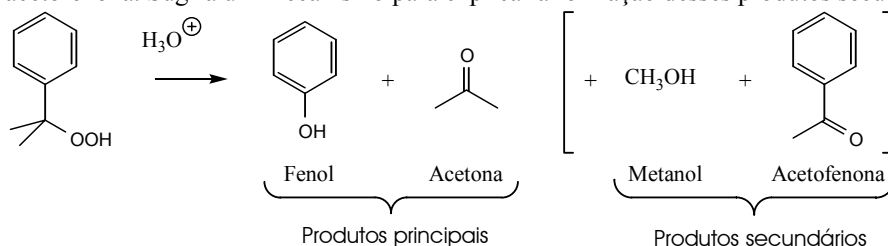


Esquema 2.6.17. Mecanismo da clivagem ácida

Faça sozinho os passos seguintes da clivagem: adição de água ao carbocátion (forma-se um hemiacetal?) e demais etapas. Se tiver dificuldades, reveja as discussões sobre *gem*-dióis, íon acílio, equilíbrio ceto-enólico, etc. (onde é mesmo que estão essas discussões?).

Problema 2.6.7. Sugira um método para a preparação industrial de cumeno a partir de benzeno.

Problema 2.6.8. Na preparação industrial de fenol por este processo, formam-se quantidades pequenas de metanol e acetofenona. Sugira um mecanismo para explicar a formação desses produtos secundários.

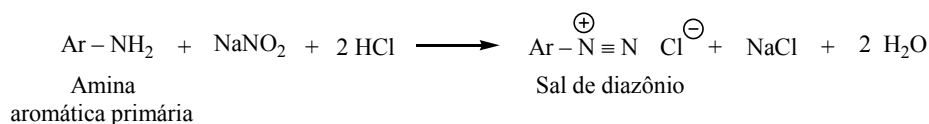


Tente também explicar por quê os produtos principais são fenol e acetona, e não metanol e acetofenona.

Hidrólise de sais de diazônio

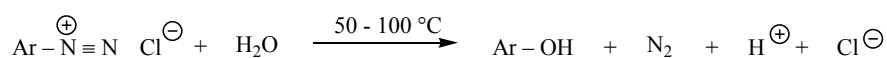
Sais de diazônio são compostos relativamente instáveis obtidos por tratamento de aminas aromáticas primárias (isto é, aminas que têm a fórmula ArNH_2) com nitrito de sódio e ácido mineral forte (HCl ou H_2SO_4).

Mais tarde examinaremos essa reação em mais detalhes. Por ora, considere principalmente que os sais de diazônio devem ser preparados a temperaturas baixas (banho de gelo) e devem ser usados imediatamente após sua preparação.



Esquema 2.6.18. Preparação de sal de diazônio

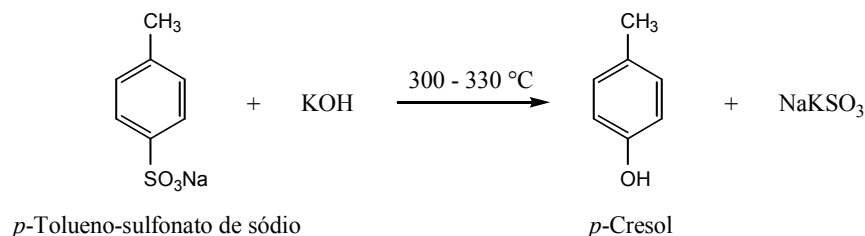
Os sais de diazônio podem sofrer muitas transformações diferentes, mas a que nos interessa agora é a hidrólise, reação do sal de diazônio com água. Como o sal de diazônio é normalmente preparado já em solução aquosa, em princípio bastaria abandonar a solução que o produto se hidrolisaria com o tempo. No entanto, se fizermos isso, boa parte do fenol formado reagirá com o sal de diazônio ainda presente, fazendo uma reação de acoplamento, e perderemos muito produto. Para minimizar essa reação secundária indesejada, após fazer o sal de diazônio, aquece-se a solução a 50°C para promover rápida hidrólise ou, melhor ainda, verte-se lentamente a solução de sal de diazônio sobre água quente.



Esquema 2.6.19. Hidrólise de sal de diazônio

Fusão de sulfonatos com KOH / NaOH

Realizada pela primeira vez por Wurtz e Kekulé em 1867, esta reação é um pouco drástica (utiliza temperaturas muito altas e condições fortemente básicas) mas é muito útil para fazer fenóis de estrutura relativamente simples. No primeiro “collective” volume de *Organic Syntheses*, por exemplo, há uma preparação de *p*-cresol por este processo.

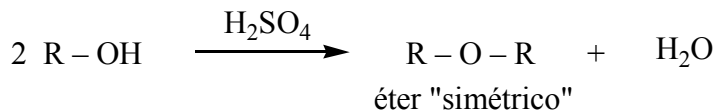


Esquema 2.6.20. Preparação de *p*-cresol

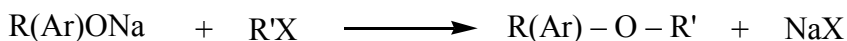
Problema 2.6.9. Para fazer a reação do esquema 2.6.20, uma mistura de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio é aquecida até fundir-se, agitada, e o sal é adicionado aos poucos. Essas bases fortes, aquecidas até perto de 300°C , atacam fortemente o vidro e o destroem rapidamente, de forma que a reação não pode em hipótese alguma ser feita em recipiente de vidro; o procedimento citado recomenda o uso de uma panela de ferro. (a) Você acha que poderia usar uma panela de alumínio, que é mais comum? (b) É preciso controlar constantemente a temperatura da mistura reacional; como você faria isso? Mergulharia um termômetro na mistura?

Preparação dos Éteres

1. Desidratação de álcoois

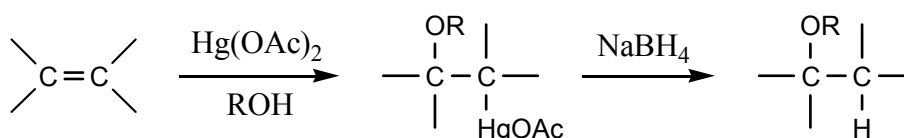


2. Síntese de Williamson



R' não pode ser terciário

3. Alcoximercuração - desmercuração



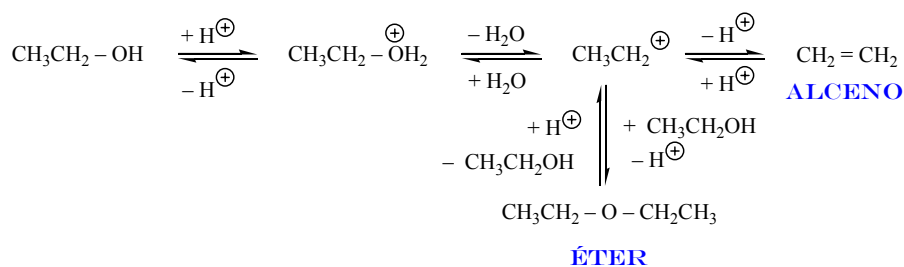
Esquema 2.6.21. Alguns métodos de preparação de éteres

Desidratação de álcoois

Temos aqui outro exemplo de aparente contradição, mas que resulta do fato de existirem reações concorrentes. Você deve se lembrar que a desidratação de álcoois produzia alcenos, segundo afirmado no capítulo de alcenos. E agora aqui estamos afirmando que a desidratação de álcoois produz éteres.

Na verdade, já abordamos alguns desses aspectos anteriormente. Consulte o capítulo 1.4, especialmente o esquema 1.4.3 e o problema 1.4.4.

Já compreendeu? Tudo se resume a um problema de reações concorrentes. Ao adicionar ácido sulfúrico a um álcool como o etanol ocorre instantaneamente uma protonação do álcool; se aquecermos essa mistura, o álcool protonado tenderá a perder água (aí está a desidratação), formando o carbocátion; o carbocátion, agora, poderá se estabilizar perdendo H⁺ (e formando etileno) ou reagindo com outra molécula de álcool (formando éter).



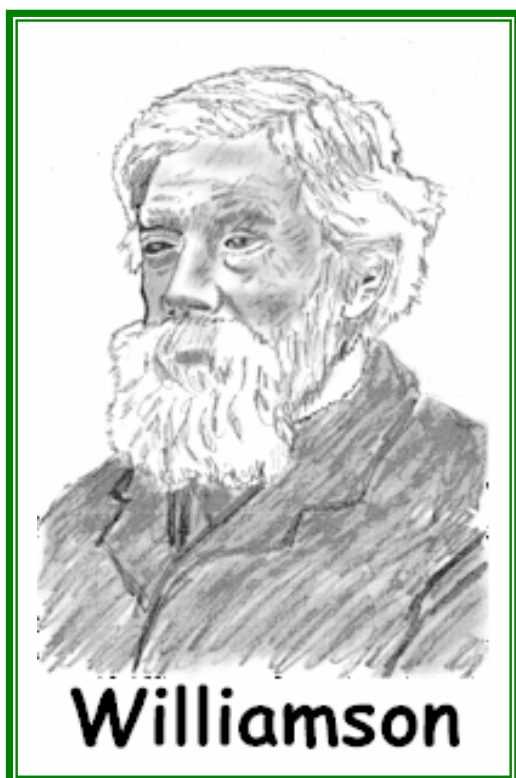
Esquema 2.6.22. Desidratação de álcoois

Torne a ler a solução do problema 1.4.4. À luz do esquema 2.6.22, parece-lhe agora natural que *menos* ácido sulfúrico (e, portanto, *maior* concentração de álcool)

resulte principalmente em éter, enquanto que *mais* ácido sulfúrico (e, portanto, *menor* concentração de álcool) resulte principalmente em alceno? Se isto ainda não lhe parece muito claro, repasse os parágrafos anteriores.

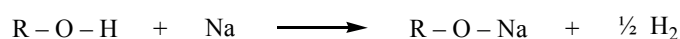
Evidentemente você já percebeu que a aplicação deste método para preparar éteres assimétricos (em que os dois grupos R ligados ao oxigênio são diferentes um do outro) deve, em geral, ser evitada porque pode levar a misturas de três éteres diferentes. Mas este é certamente o método mais prático de obter éteres simétricos simples como éter dimetilico, éter dietílico, éter di-isopropílico, etc.

Síntese de Williamson



Williamson¹³⁰ na verdade descobriu esta reação enquanto tentava descobrir qual é a verdadeira estrutura dos álcoois e dos éteres; naquele tempo (1850) era bem difícil medir massas molares, e havia dúvidas se a molécula do etanol era C₂H₆O ou C₄H₁₂O₂. Williamson esclareceu essa questão e fica difícil dizer hoje se o ponto mais importante de seu trabalho foi esse esclarecimento ou a descoberta de um método para preparar éteres.

O método de Williamson consiste em fazer um alcoolato (ou alcóxido) por reação de um álcool com um metal reativo como sódio ou potássio, e tratamento desse alcoolato com um haleto de alquila. Produz-se uma reação de substituição nucleofílica com formação de um éter.



Esquema 2.6.23. Síntese de Williamson

Não ficamos mais limitados a éteres simétricos; a síntese de Williamson pode facilmente ser conduzida com R diferente de R'.

Mas adquirimos outra limitação: a substituição nucleofílica não vai bem com haletos em carbono muito substituído; R' (do esquema 2.6.23) deve ser CH₃ ou primário, para os melhores resultados. Com haletos secundários ficamos em uma situação intermediária, e com haletos terciários obtemos apenas produtos de eliminação.

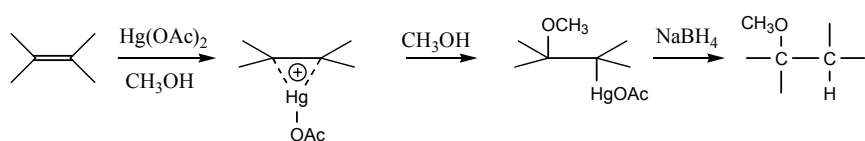
¹³⁰ Alexander William Williamson (1824 – 1904), cientista inglês que estudou inicialmente medicina, tornando-se depois professor de química na University College em Londres. Descobriu a estrutura dos álcoois e dos éteres, classificou compostos orgânicos com base em sua estrutura, e formulou o conceito de equilíbrio dinâmico de uma reação química.

Problema 2.6.10. Para preparar éter metil-*tert*-butilico ($\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$) você faria uma reação de metóxido de sódio ($\text{CH}_3 - \text{ONa}$) com cloreto de *tert*-butilo ($\text{Cl} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$)? Justifique sua resposta e, se ela for negativa, proponha uma alternativa viável.

Problema 2.6.11. O éter mencionado no problema anterior é largamente utilizado pela indústria como aditivo para melhorar as qualidades da gasolina (conhecido como MTBE, do nome em inglês “Methyl-*tert*-butyl ether”). Para esta finalidade, o método de Williamson seria muito caro. Você acha que, neste caso específico, este éter poderia ser preparado a partir dos álcoois, apesar de não ser simétrico?

Alcoximercuração – desmercuração

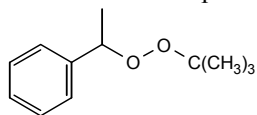
Este processo é essencialmente idêntico à oximercuração / desmercuração que estudamos na hidratação de alcenos, com a diferença que agora usamos um álcool como solvente e nucleófilo, ao invés da água.



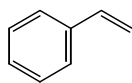
Esquema 2.6.24. Alcoximercuração – desmercuração

Medite um pouco sobre a questão da orientação, quando a olefina não for simétrica. Volte a examinar a reação de oximercuração no capítulo 2.3, em especial os esquemas 2.3.15 e 2.3.16.

Problema 2.6.12. Peróxidos, $\text{R} - \text{OOR}'$, podem ser considerados como análogos dos éteres, e hidroperóxidos, $\text{R} - \text{OOH}$, como análogos dos álcoois. Imagine um método para preparar o peróxido abaixo, dispondo dos materiais de partida indicados à direita.

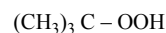


Peróxido desejado



Estireno

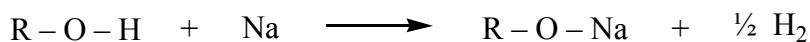
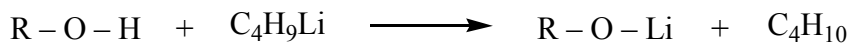
(feniletileno, vinilbenzeno)



hidroperóxido de *tert*-butilo

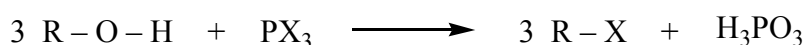
Reações dos Álcoois

1. Formação de alcóolatos, ou alcóxidos

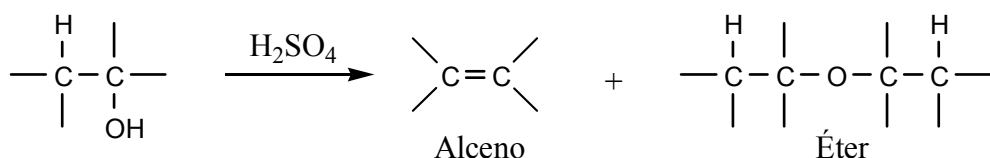


Também com outros metais: Li, K, Mg, etc.

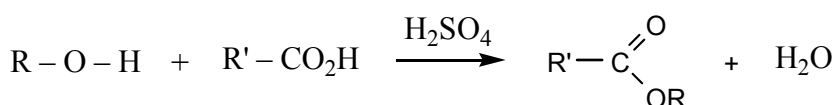
2. Formação de haletos de alquila



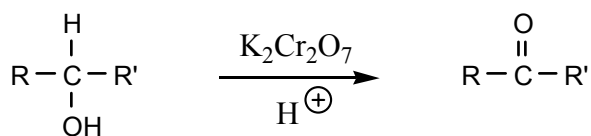
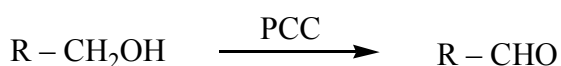
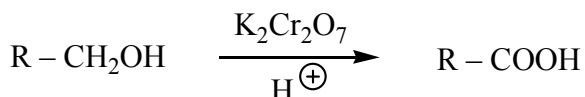
3. Desidratação



4. Esterificação



5. Oxidação



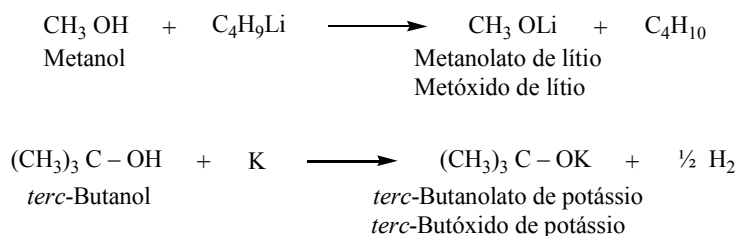
Esquema 2.6.25. Algumas reações dos álcoois

Há várias maneiras diferentes de classificar as reações dos álcoois para obter um conjunto compreensível. Não vamos ficar discutindo detalhes, mas vamos aqui fazer uma pequena reclassificação em relação ao esquema 2.6.25, para ajudá-lo a compreender alguns aspectos e para servir como exemplo para que você possa fazer sua própria classificação, seguindo seu próprio padrão de pensamento.

Analogamente à água, os álcoois podem, em suas reações, agir como ácidos ou como bases. As reações dos álcoois que nos interessam, no entanto, raramente

são reações de uma única etapa: após a reação inicial como ácido ou como base, quase sempre há uma reação posterior envolvida no processo.

1. **Como ácido.** É o hidrogênio ligado ao oxigênio do álcool que é ácido. Reação do álcool com uma base forte como butil-lítio ou amideto de sódio (NaNH_2), assim como reação com metais reativos (principalmente os alcalinos) resultam na formação de alcoolatos, também chamados alcóxidos.

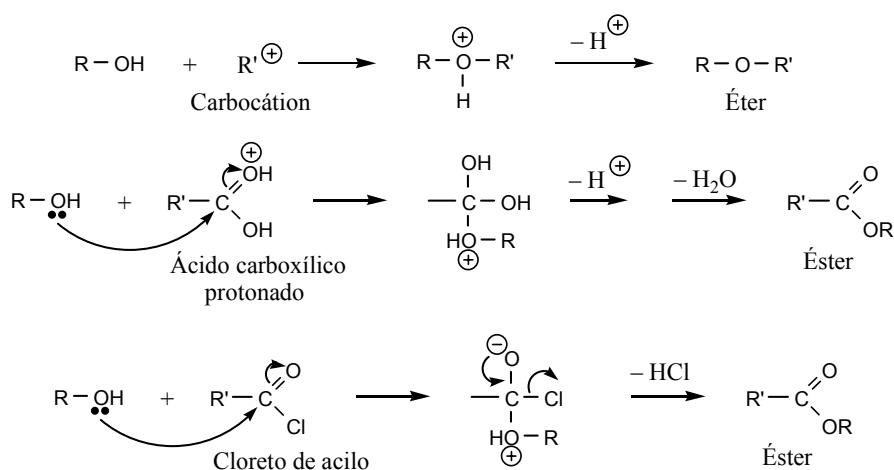


Esquema 2.6.26. Formação de alcoolatos (alcóxidos)

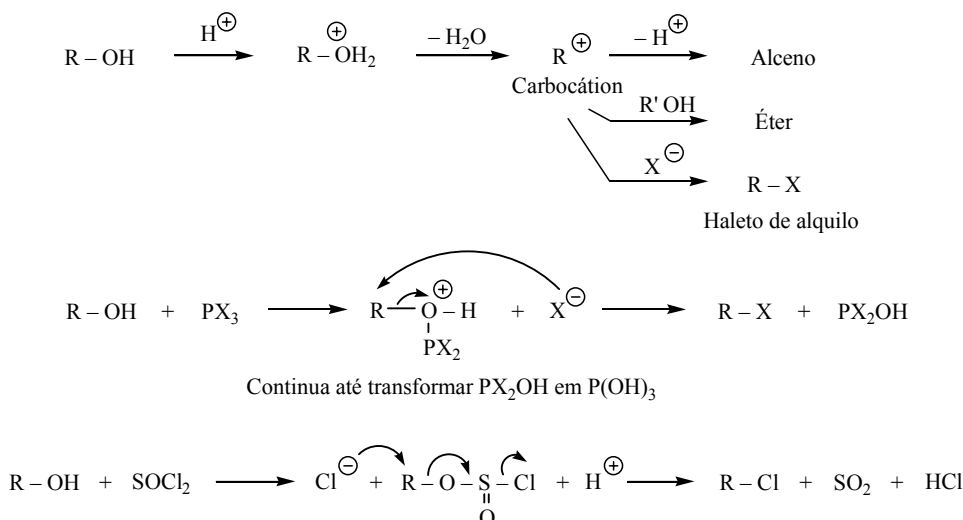
Esses alcoolatos são produtos sólidos relativamente estáveis se mantidos na ausência de água. Faça sozinho a equação da reação de um alcóxido com água. Podemos preparar alcóxidos para usá-los como bases em outras reações orgânicas, mas em geral não os queremos como produtos finais.

Problema 2.6.13. Examine a tabela 2.6.2 e procure ordenar os álcoois CH_3OH , primários, secundários e terciários de acordo com sua reatividade diante de metais alcalinos. Qual metal é mais reativo, o sódio ou o potássio? Diante de suas respostas, você consegue explicar por quê geralmente fazemos, no laboratório, etóxido de *sódio* e *terc*-butóxido de *potássio*?

2. **Como base.** É um dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio que age como base. O produto em geral não é estável, devendo sofrer alguma transformação posterior para se estabilizar. Essa transformação posterior pode ser simples perda de H^+ ou pode envolver a ruptura da ligação carbono-oxigênio, com perda de água ou outra molécula.



Esquema 2.6.27. Reações como bases, seguidas de perda de H^+

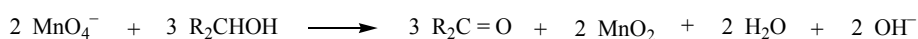
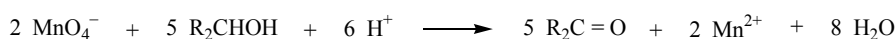
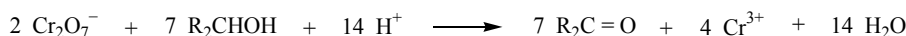


Esquema 2.6.28. Reações como base, seguidas de ruptura da ligação C – O

Observe atentamente as reações apresentadas nos esquemas 2.6.27 e 2.6.28. Pode-se dizer que você já conhecia uma boa parte delas e que a maioria das desconhecidas pode ser facilmente relacionada com as conhecidas, não?

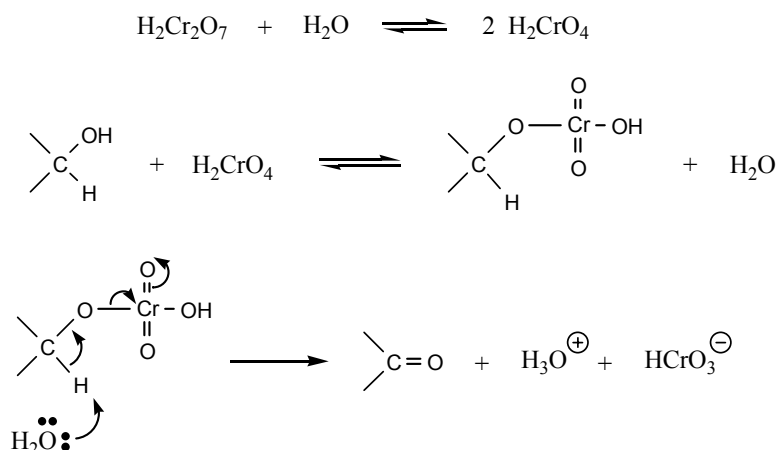
Oxidação

A oxidação dos álcoois, porém, requer uma análise um pouco mais detalhada. A oxidação envolve a formação inicial de um éster inorgânico do álcool (um éster de um ácido inorgânico como o ácido crômico, H_2CrO_4); o resíduo ácido contém um metal (os mais comuns são cromo e manganês) que pode ser facilmente reduzido, e neste processo o álcool é oxidado.



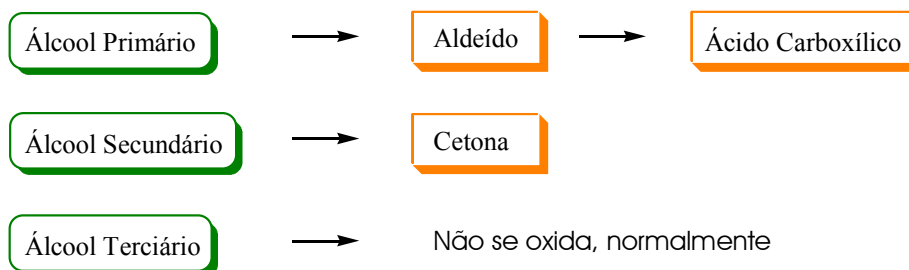
Esquema 2.6.29. Equações gerais para oxidação de álcool secundário

As equações do esquema 2.6.29 representam apenas o resultado global final. Durante a oxidação acontecem muitas reações diferentes, em um sistema muito complexo porque esses metais têm vários números de oxidação possíveis; uma das formas pode oxidar o composto orgânico ou pode oxidar outra forma do metal, levando a extrema complexidade. No esquema 2.6.30 está mostrado um mecanismo envolvendo o éster do ácido crômico.

**Esquema 2.6.30. Oxidação com ácido crômico**

O que é mais importante que você perceba aqui é que a oxidação de um álcool implica em *remoção do hidrogênio que está ligado ao carbono α* do álcool; álcoois terciários, portanto, não podem ser oxidados (a não ser em condições muito drásticas que impliquem em degradação da molécula), pois não têm hidrogênio no carbono α . Procure compreender e memorizar os dados do esquema 2.6.31.

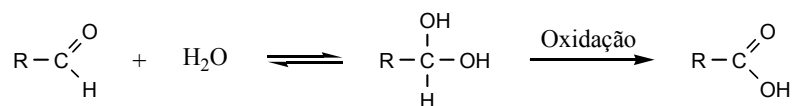
OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

**Esquema 2.6.31. Oxidação de álcoois**

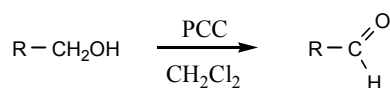
Os álcoois primários são inicialmente oxidados a aldeídos, mas com os oxidantes aquosos comuns geralmente a reação prossegue oxidando os aldeídos a ácidos carboxílicos. Dê uma outra olhada no problema 2 do final do capítulo 1.4.

Uma maneira de conseguir oxidar um álcool primário (de pequena cadeia) a aldeído é adicionar o álcool lentamente em uma solução do oxidante mantida em ebulição; o aldeído que se forma destila para fora da mistura, e evita-se assim que seja oxidado a ácido. Naturalmente, para que isto funcione bem, o aldeído deve ter ponto de ebulição menor do que a água, que é o solvente do oxidante (daí termos dito que o álcool primário deve ser de pequena cadeia) e deve também ter ponto de ebulição menor do que o do álcool que está sendo adicionado; existe alguma razão para esperarmos que o aldeído tenha ponto de ebulição menor do que o do álcool do qual se forma?

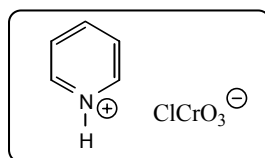
Para álcoois maiores este método não pode ser usado. Mas podemos recorrer a outros oxidantes, *em ausência de água*, para fazer a reação parar no estágio do aldeído. Este método baseia-se no fato de que normalmente não é o aldeído que sofre oxidação, mas sim a sua forma hidratada.

**Esquema 2.6.32. Oxidação da forma hidratada do aldeído**

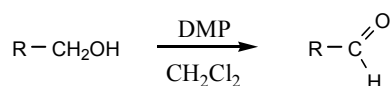
Se fizermos, portanto, a reação em meio anidro, praticamente impedimos que o aldeído possa ser oxidado. Isto não é tão simples porque, como você pode ver re-examinando as equações anteriores, a oxidação de álcoois *produz* água normalmente; assim sempre poderíamos ter um pouco de água no meio, permitindo a indesejada oxidação do aldeído. Mas há vários reagentes oxidantes que acabam dando bons resultados.



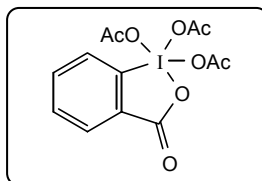
PCC: "Pyridinium chlorochromate", clorocromato de piridínio:



X

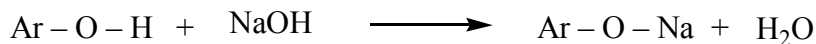


DMP: "Dess-Martin periodinane", periodinana de Dess-Martin:

**Esquema 2.6.33. Oxidação de álcoois primários a aldeídos**

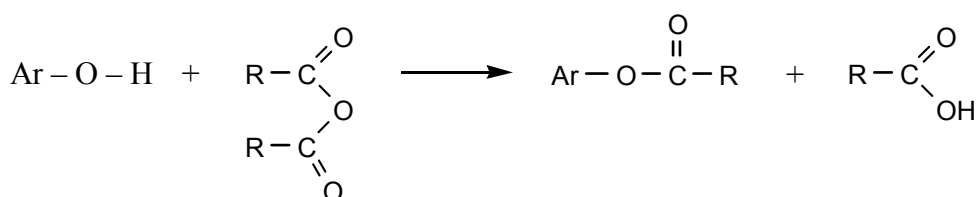
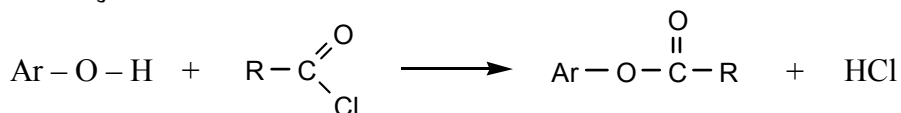
Reações dos Fenóis

1. Formação de fenolatos, ou fenóxidos



Os fenolatos também podem formar éteres pela síntese de Williamson

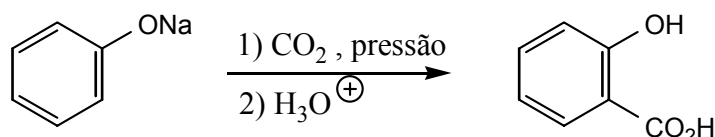
2. Esterificação



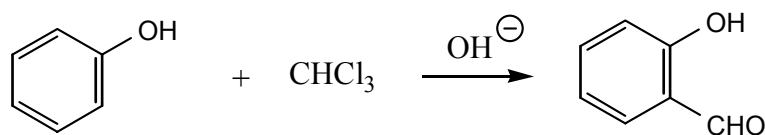
3. Substituição eletrofílica no anel aromático

O grupo $-\text{OH}$ fenólico (ou o grupo $-\text{O}^-$ dos fenolatos) é fortemente ativante. Os fenóis podem sofrer facilmente as reações de substituição eletrofílica comuns *e mais algumas que ocorrem somente com substratos mais reativos*. Fixaremos nossa atenção mais nestas últimas.

1.1. Reação de Kolbe-Schmitt



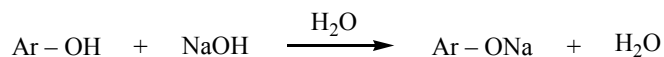
1.2. Reação de Reimer-Tiemann



Esquema 2.6.25. Algumas reações dos fenóis

Formação de fenolatos, ou fenóxidos

Como os fenóis são bem mais ácidos do que os álcoois, não exigem bases muito fortes nem metais muito reativos para formar os fenolatos. Hidróxido de sódio serve muito bem, e os fenolatos podem facilmente ser mantidos em solução aquosa, ao contrário dos alcoolatos.

**Esquema 2.6.35. Formação de fenolato em solução aquosa**

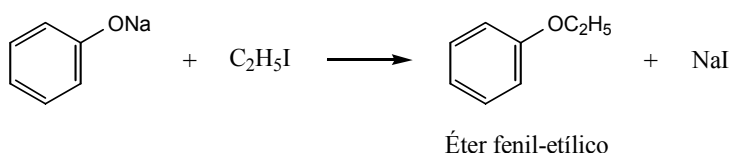
Compare os valores de pK_a para a água, para os álcoois e para os fenóis e explique isso. Aproveite para pensar um pouco sobre a ligação ONa dos fenóxidos; será uma ligação iônica ou covalente? Em água ela estará dissociada (heteroliticamente?) ou não?

Problema 2.6.14. O pK_a dos fenóis é em torno de 8 – 11, e o do ácido carbônico (1ª ionização, correspondente à formação de bicarbonatos) é 6,35. Você acha que poderia fazer fenolatos tratando fenóis com bicarbonato de sódio?

Como não são sensíveis à água, os fenolatos podem ser cristalizados e conservados como sais sólidos, sem nenhum cuidado especial, para serem utilizados quando conveniente.

Síntese de Williamson com fenolatos

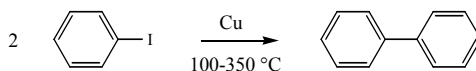
Os fenolatos reagem bem com haletos de alquila para formar éteres alquilarílicos.

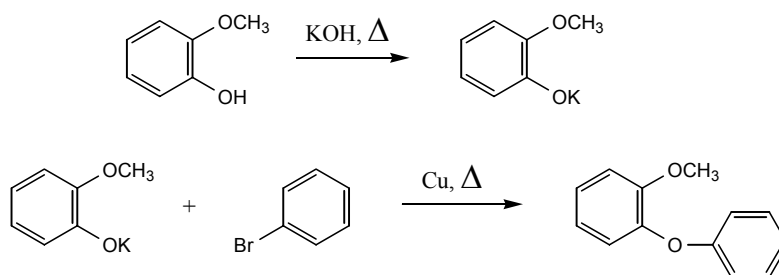
**Esquema 2.6.36. Síntese de Williamson com fenolatos**

Naturalmente, esta sendo uma reação de substituição nucleofílica alifática, pode ser conduzida não apenas com haletos: qualquer grupo-que-sai nucleofílico pode ser utilizado; exemplos são os tosilatos (*p*-tolueno-sulfonatos), os sulfatos (o sulfato de dimetilo, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$, é muito usado para fazer éteres metílicos de compostos aromáticos), etc.

Os haletos de arilo, porém, não sofrem substituição nucleofílica com facilidade; apenas alguns compostos fortemente ativados pela presença de determinados substituintes podem dar essa reação. No entanto, podemos fazer a reação Ullmann¹³¹, que consiste em ativar um haleto de arilo através de cobre metálico, permitindo a formação de éteres diarílicos. A reação do esquema 2.6.37, por exemplo, está descrita em *Organic Syntheses*.

¹³¹ Há uma reação semelhante, a *reação de acoplamento de Ullmann*, que é freqüentemente chamada de reação de Ullmann, também.





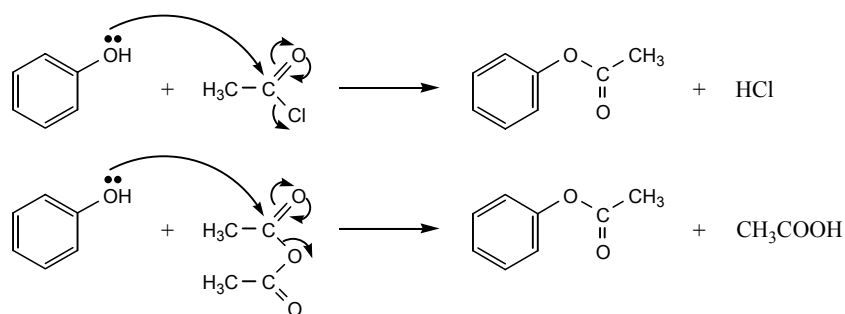
Esquema 2.6.37. Reação de Ullmann para preparar éteres diarílicos

Esterificação

Você notou, páginas atrás, que na reação de esterificação os álcoois funcionam como bases, utilizando um dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio para fazer uma ligação com o carbono carbonílico dos ácidos carboxílicos (protonados) ou dos haletos de acilo.

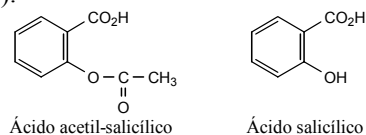
Os fenóis são menos básicos do que os álcoois, porque os elétrons não ligantes do oxigênio envolvem-se na ressonância do anel aromático e ficam menos disponíveis para essas reações. Uma consequência muito importante disso é que **não conseguimos esterificar fenóis com ácidos carboxílicos**.

Para obter ésteres de fenóis, temos que usar haletos de acilo ou anidridos de ácidos (compostos mais reativos do que os ácidos carboxílicos).



Esquema 2.6.38. Esterificação de Fenóis

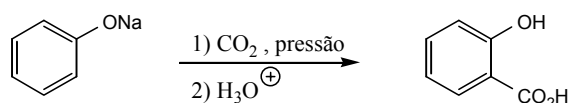
Problema 2.6.15. Sugira um método para preparar aspirina (ácido acetil-salicílico) a partir de ácido salicílico (ácido 2-hidróxi-benzóico).



Substituição eletrofílica no anel aromático

Os fenóis têm anel aromático muito reativo (o grupo -OH é ativante) e naturalmente podem sofrer qualquer das reações de substituição eletrofílica que vimos no capítulo dos aromáticos. O que nos interessa neste momento são reações mais difíceis, que só ocorrem com fenóis ou outros substratos muito reativos.

Uma dessas é a reação com dióxido de carbono, a reação de Kolbe-Schmitt¹³². Para fazer esta reação é preciso usar pressão.



Esquema 2.6.39. Reação de Kolbe-Schmitt

O CO_2 entra principalmente na posição *orto*. O mecanismo ainda não é bem conhecido, mas acredita-se que o CO_2 se complexa com o metal do fenolato, o que o torna mais reativo e dirige a substituição para a posição *orto*.

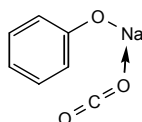
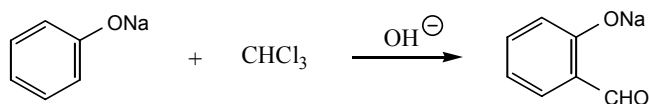


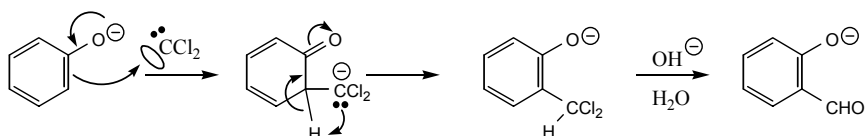
Figura 2.6.4. Sugestão para explicar reatividade e orientação

Outra reação que só vai bem com fenóis (e alguns compostos heterocíclicos) é a reação de Reimer-Tiemann, uma formilação com clorofórmio em meio básico.



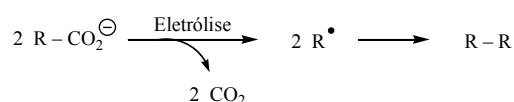
Esquema 2.6.40. Reação de Reimer-Tiemann

Vários aspectos dessa reação parecem indicar que ela ocorre por formação de diclorocarbeno, CCl_2 , que ataca o anel aromático; posteriormente ocorre a hidrólise do composto diclorado, formando o aldeído.



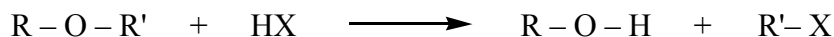
Esquema 2.6.41. Mecanismo via carbeno

¹³² Alguns autores referem-se a esta como a *reação de Kolbe*. Isto causa certa confusão, pois para a maioria das pessoas, reação de Kolbe é a reação de acoplamento por eletrólise de um sal de ácido carboxílico:



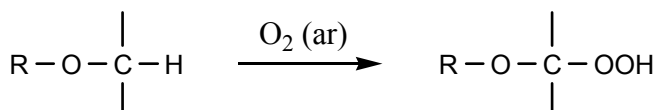
Reações dos Éteres

1. Cisão por ácidos



Reatividade: $HI > HBr > HCl$

2. Formação de peróxidos



Esquema 2.6.42. Algumas reações dos éteres

Cisão por ácidos

Os éteres em geral são compostos pouco reativos.¹³³ Ao contrário do que ocorre com os álcoois, os éteres não têm nenhuma ligação O – H que possa sofrer cisão relativamente fácil; todas as ligações dos éteres são fortes e não há insaturações. Seu único ponto reativo¹³⁴ está nos pares de elétrons do oxigênio, que podem reagir como base.

De fato, o éter etílico forma, com BF_3 , o conhecido composto chamado “ BF_3 eterato” (eterato de trifluoreto de boro), que pode, por exemplo, ser destilado sob pressão reduzida.

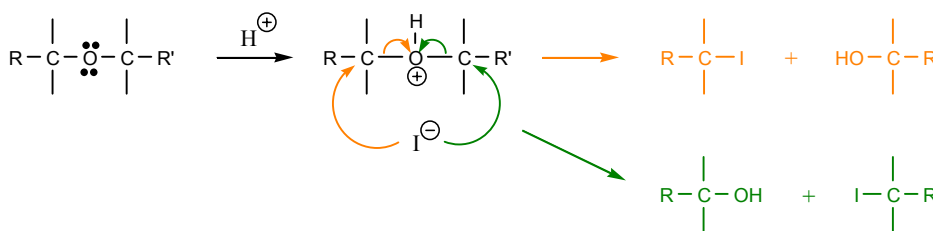


Esquema 2.6.43. Reação de éter etílico com BF_3

Com ácidos próticos, produz-se um éter protonado, que de certa forma transforma *ambos* os grupos alquílicos em grupos-que-saem razoáveis (na forma de $R-OH$). Na presença de um nucleófilo forte (como I^-) pode então produzir-se uma substituição nucleofílica.

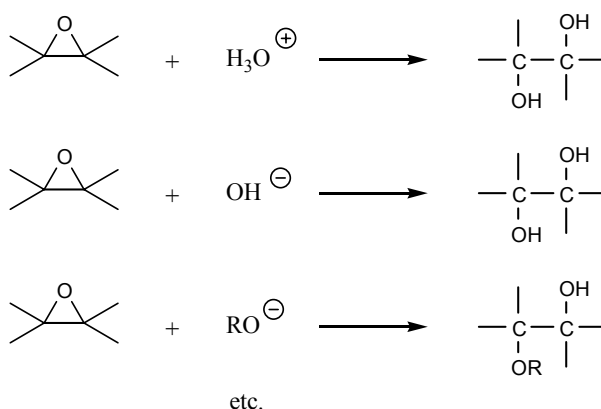
¹³³ Sempre lembrando que “pouco reativo” em química orgânica significa que o composto reage mal ou lentamente com os reagentes comumente utilizados no laboratório em outras reações orgânicas. Lembre-se que os compostos orgânicos são geralmente *muito inflamáveis* , o que significa que podem reagir fortemente com o oxigênio do ar, se aquecidos o suficiente para iniciar a reação.

¹³⁴ Observe, porém, que as cadeias alquílicas dos éteres estão sujeitas às mesmas reações que os alcanos, e os anéis aromáticos dos éteres aril-alquílicos ou diarílicos estão sujeitas a substituições eletrofílicas, etc.

**Esquema 2.6.44. Cisão de éteres**

É comum que o haleto ataque principalmente o lado menos impedido, mostrando que essa reação tende a ser S_N2 . Se um dos grupos puder dar origem a um carbocátion terciário, ou outro carbocátion muito estável (benzílico, etc.), porém, a reação pode tomar o curso de formar o carbocátion estável.

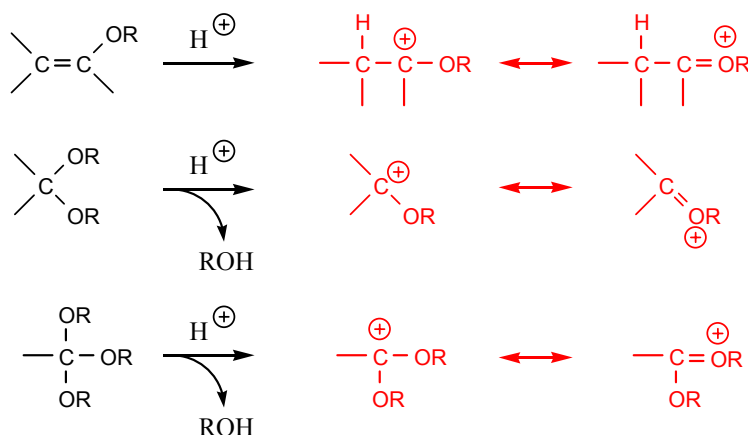
Neste ponto devemos fazer algumas reflexões sobre essas classificações de compostos orgânicos. O que estivemos afirmando acima sobre “éteres” se aplica a éteres formados por cadeias alcânicas acíclicas ou cadeias aromáticas simples. Pequenas modificações estruturais podem levar a radicais modificações das propriedades. Um exemplo é o caso dos epóxidos, que são éteres cíclicos de três membros, e sofrem cisão com grande facilidade quando tratados com qualquer um de vários reagentes diferentes.

**Esquema 2.6.45. Reações de epóxidos**

A razão para isso é que os epóxidos têm forte tensão angular: os ângulos entre suas ligações são próximos de 60° , quando o ângulo normal para as ligações de um carbono sp^3 é $109,5^\circ$.

Outros éteres cíclicos também podem sofrer cisão com relativa facilidade.

Um outro fator que altera grandemente a reatividade é a presença de outras funções nos carbonos ligados ao oxigênio. No esquema 2.6.46 estão mostradas algumas estruturas de substâncias muito reativas porque o carbocátion formado é fortemente estabilizado. Todas essas substâncias sofrem hidrólise facilmente.



Esquema 2.6.46. Estruturas tipo éter que são muito reativas

Problema 2.6.16. Di-hidropirano sofre facilmente hidrólise ácida, dando origem a um produto acíclico. Explique e proponha uma fórmula para o produto formado.



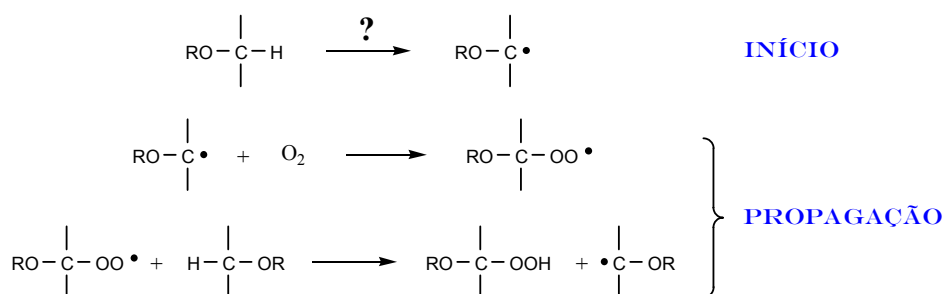
Di-hidropirano

Formação de peróxidos

Esta é uma reação que não tem interesse preparativo. Estamos mencionando aqui para que você conheça bem alguns perigos que podem estar envolvidos na manipulação e no armazenamento de éteres.

O oxigênio dos éteres pode ajudar a estabilizar por ressonância um radical que se forme no carbono vizinho. Este fato faz com que a formação desses radicais se torne mais fácil e, portanto, um pouco mais provável.

O oxigênio do ar, um di-radical, é muito pouco reativo para iniciar este processo. Mas se por uma razão qualquer o processo se inicia, então ocorre uma reação em cadeia que forma muitas moléculas de peróxidos.



Esquema 2.6.47. Formação de peróxidos

Problema 2.6.17. Você acha que o éter isopropílico $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ teria maior tendência a formar peróxidos do que o éter etílico comum $(\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$? Por quê?

Assim a formação de peróxidos sempre pode ocorrer com éteres estocados. *A presença de luz facilita essa formação de peróxidos*, assim os éteres devem ser estocados preferencialmente no escuro.

E por quê estamos tão preocupados com esses peróxidos? Afinal a quantidade que se forma não é tão grande.

É que os peróxidos são potencialmente explosivos, e são portanto muito perigosos, principalmente se você não se lembrar que eles podem estar presentes e começar a aquecer os éteres para destilar.

Há testes químicos para detectar a presença de peróxidos, como por exemplo pingando o éter sobre papel de amido-iodeto previamente umedecido com HCl diluído: peróxidos fazem o papel se tornar azul (cor de iodo + amido). Alternativamente, pode-se preparar uma solução de sulfato de amônio e ferro II (1 %) contendo ácido sulfúrico (0,1 mol/L) e tiocianato de potássio (0,01 mol/L) e agitar um volume desta solução com 2 volumes de éter: o aparecimento de uma cor vermelha (tiocianato de ferro III) indica a presença de peróxidos.

No entanto, como os peróxidos podem ser removidos facilmente tratando o éter com sulfato de ferro II (acidificado com ácido sulfúrico) (há vários métodos alternativos), é melhor presumir que há peróxidos presentes e já fazer este tratamento, deixando os testes para verificar se o tratamento feito foi eficaz.

Se, porém, um éter líquido contiver precipitados sólidos, ele deve ser destruído e não deve ser manipulado de forma alguma.

Análise dos Álcoois, Fenóis e Éteres

*

1. Solubilidade em H_2SO_4 concentrado, a frio

São todos solúveis, como ocorre com compostos orgânicos oxigenados em geral

2. Acidez

Fenóis: formam sais com NaOH, mas não com $NaHCO_3$.

Álcoois: reagem com sódio metálico formando H_2 .

Éteres: não formam sais.

3. Teste com $FeCl_3$

Positivo para fenóis

Esquema 2.6.48. Análise dos álcoois, fenóis e éteres

Os éteres têm comportamento similar ao dos hidrocarbonetos correspondentes a suas cadeias; se forem alcânicas, mostrarão falta de reatividade na maioria dos testes químicos comuns. No entanto, o oxigênio dos éteres pode ser facilmente protonado, o que lhes confere solubilidade em ácido sulfúrico concentrado a frio, diferentemente dos alcanos.

Os álcoois e os fenóis têm hidrogênio ácido, mas a grande diferença de acidez permite distingui-los com facilidade. Os fenóis formam sais com hidróxido de

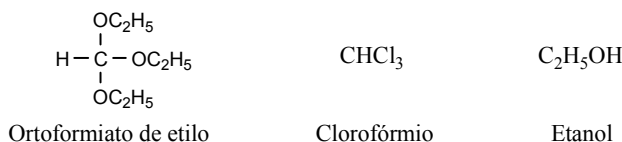
sódio, mas os álcoois não (além disso, os fenóis normalmente não reagem com bicarbonato de sódio, o que permite distingui-los dos ácidos carboxílicos). Os álcoois, no entanto, reagem com sódio metálico formando hidrogênio (o que torna a reação visível).

Existe também um teste, chamado *teste de Lucas*, que consiste em tratar um álcool com uma mistura de HCl e ZnCl_2 , que permite distinguir álcoois terciários de secundários e primários pela diferença de velocidade com que reagem. Qual será a reação envolvida no teste de Lucas?

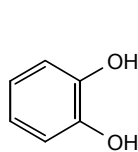
O cloreto férrico forma complexos fortemente coloridos com fenóis (e também com formas enólicas relativamente estáveis de certos compostos carbonílicos). Para efetuar este teste dissolve-se o fenol em clorofórmio e adicionam-se umas poucas gotas de solução a 1 % de cloreto férrico anidro em clorofórmio, e em seguida adicionam-se umas poucas gotas de piridina. Num teste positivo desenvolve-se imediatamente uma forte cor azul, violeta, púrpura, verde ou marron avermelhada. A cor freqüentemente muda em poucos minutos.

Problemas

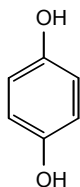
1. Quais devem ser os produtos da reação de um reagente de Grignard (RMgX) com um álcool (R'OH)?
2. Será que você consegue imaginar um jeito de preparar ortoformiato de etilo a partir de clorofórmio e etanol?



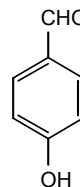
3. Procure prever o valor aproximado de pK_a para os fenóis abaixo.



Catecol



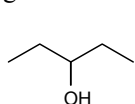
Hidroquinona



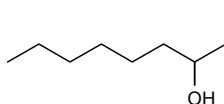
4-Hidroxi-benzaldeído

4. Os isômeros *orto* e *para* dos nitrofenóis têm praticamente o mesmo pK_a (7,17 e 7,15), indicando forte similaridade entre os dois. No entanto, o *o*-nitrofenol tem ponto de fusão de 45 °C, enquanto o *p*-nitrofenol tem um ponto de fusão muito mais alto, de 114 °C. Como se explica isso? Verifique se sua explicação concorda com o fato de que o *p*-nitrofenol é **mais** solúvel em água (1,7 g/100g H_2O) do que o *o*-nitrofenol (0,2 g/100g H_2O).

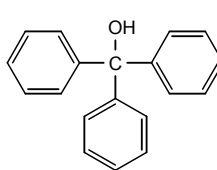
5. (a) Proponha sínteses de Grignard para os compostos abaixo. Em alguns casos pode haver mais de uma maneira; procure escolher a que parte de compostos mais simples e que utilize o menor número de substratos orgânicos.



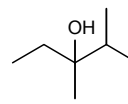
(1)



(2)

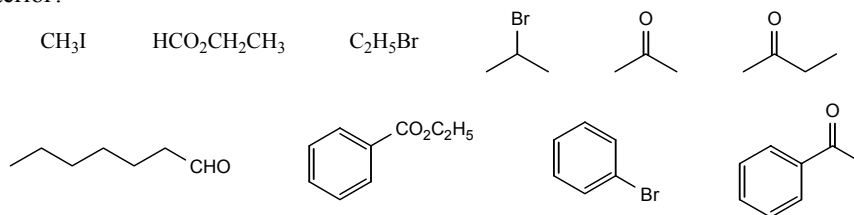


(3)

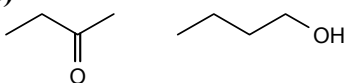
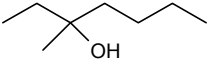
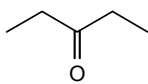
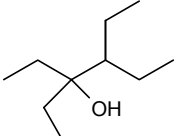
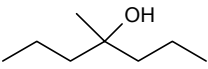
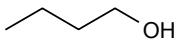
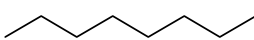


(4)

(b) Se em seu laboratório só houvesse nas prateleiras os compostos orgânicos abaixo (além de quaisquer reagentes inorgânicos necessários), seria possível fazer a síntese de Grignard dos compostos (1) a (4) do esquema anterior?



6. Dispondo dos materiais de partida da coluna da esquerda, proponha sínteses para os produtos correspondentes da coluna da direita. Considere que você dispõe de qualquer reagente inorgânico necessário.

Materiais de partida	Produtos
(a) 	
(b) 	
(c) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	
(d) 	

7. Proponha um método para preparar β -naftol a partir de naftaleno.

8. Há duas maneiras hipoteticamente possíveis de preparar cada um dos éteres abaixo pela síntese de Williamson. Represente equações químicas para ambas as maneiras e indique qual delas escolheria para fazer efetivamente a preparação, justificando.



Capítulo 2.7

Haletos de Alquilo e de Aromo

Os haletos de alquilo e de aromo são compostos de grande utilidade para os químicos orgânicos, como reagentes ou solventes (diclorometano, CH_2Cl_2 , e clorofórmio, CHCl_3 , são exemplos dos solventes halogenados mais utilizados). Apesar de não terem muitas aplicações diretas, há sem dúvida um número razoável (de aplicações) para os haletos na moderna tecnologia: como gases para refrigeração, como solventes industriais, além de algumas aplicações mais específicas: o clorofórmio e o cloreto de etilo são ou já foram usados como anestésicos, por exemplo. Hoje, após demonstrações do potencial carcinogênico do clorofórmio, esta substância está sendo banida da maioria de seus antigos usos. Temos também plásticos que contêm halogênio (PVC e PTFE (Teflon), por exemplo), inseticidas como DDT, BHC, etc.

Apesar de existirem até alguns terpenos halogenados, em geral não queremos o produto halogenado como material final de uma síntese. Os haletos são mais comumente preparados como *intermediários*, para serem usados em outras transformações que levarão finalmente ao produto desejado.

A ligação C - Hal é uma ligação razoavelmente forte, de 250-350 kJ/mol [menos forte, porém, do que a ligação C - O (368 kJ/mol), C - H (380-440 kJ/mol) ou C - C (340-370 kJ/mol)], e é bem polarizada, devido à alta eletronegatividade dos halogênios.

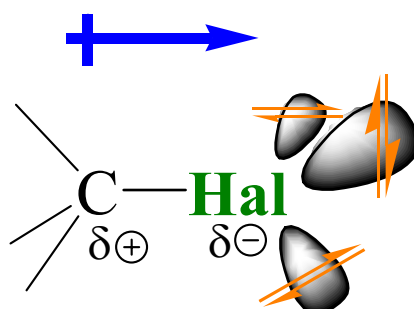


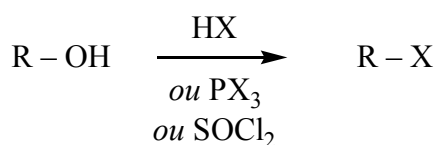
Figura 2.7.1. A ligação C-Hal

Comece agora a tentar deduzir por si mesmo quais devem ser as propriedades dos haletos a partir dos dados comentados acima. Tente, por exemplo, responder às seguintes questões: existe alguma ligação no haleto de alquilo que pode se romper com maior facilidade do que as ligações C-H ou C-C? Seria essa uma ruptura

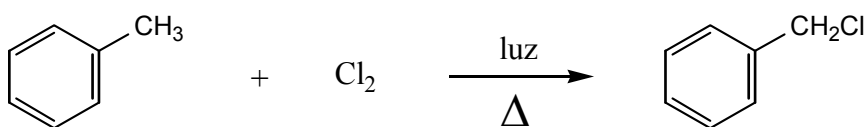
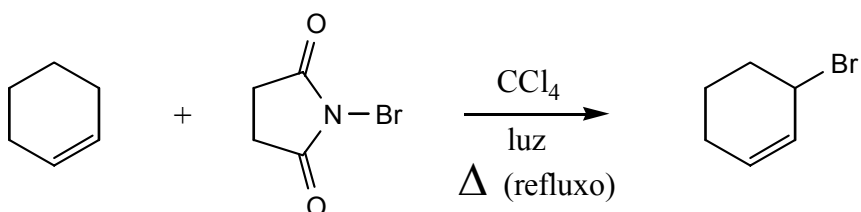
preferencialmente homolítica ou heterolítica? O carbono ao qual está ligado o halogênio é um ácido ou uma base de Lewis? E o átomo de halogênio? Se juntarmos um ácido de Lewis a um haleto de alquila, onde você espera que ele atue? E se juntarmos uma base?

Preparação dos Haletos de Alquila

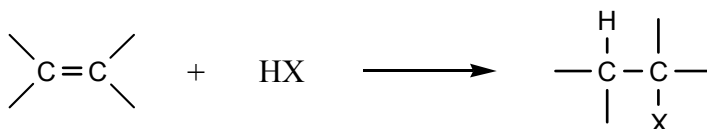
1. A partir de álcoois



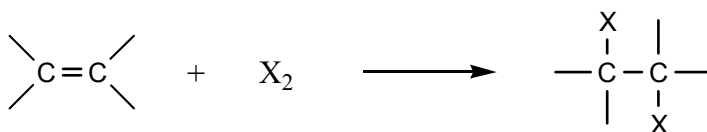
2. Halogenação alílica ou benzílica



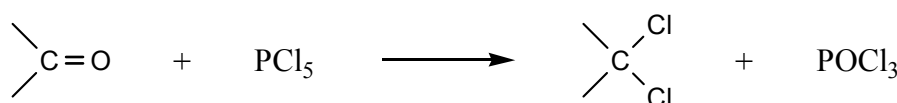
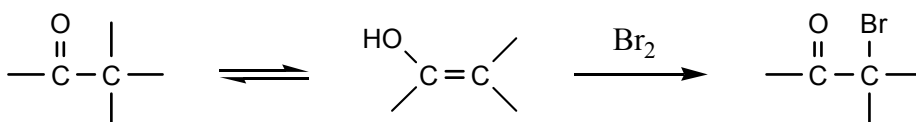
3. Adição de haletos de hidrogênio a alcenos (ou alcinos)



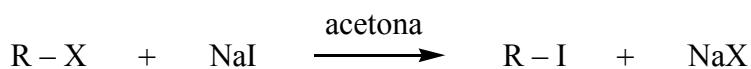
4. Adição de halogênios a alcenos (ou alcinos)



5. A partir de compostos carbonílicos



6. Troca de halogênio



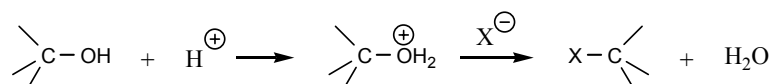
Esquema 2.7.1. Alguns métodos para preparar haletos de alquila

Você já viu praticamente todos esses métodos anteriormente, e deve revisar seu conhecimento procurando-os em capítulos anteriores. Não vamos repassá-los com detalhes, mas apenas fazer alguns poucos comentários sobre pontos específicos, para aprender alguns pormenores que não foram anteriormente mencionados.

A partir de álcoois

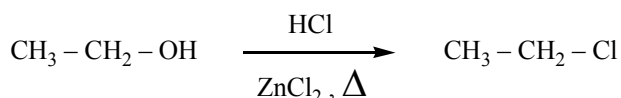
A preparação de haletos de alquila a partir de álcoois é, no global, uma reação de substituição nucleofílica. O grupo OH, porém, é um grupo-que-sai muito ineficiente, impedindo a possibilidade de uma substituição simples: é necessário que o meio reacional forneça alguma maneira de transformar o grupo OH para torná-lo um grupo-que-sai pelo menos razoável.

O método mais simples consiste em tratar o álcool com um haleto de hidrogênio; este, sendo geralmente um ácido forte, protona o OH, permitindo sua remoção na forma de água.



Esquema 2.7.2. Reação de um álcool com HX

No entanto, a eficiência deste método depende muito do halogênio e da estrutura do álcool; é comum que precisemos acrescentar ácido sulfúrico ao meio reacional. Com o cloreto (não tão bom nucleófilo como o iodeto ou o brometo), freqüentemente precisamos juntar ZnCl_2 à mistura reacional.

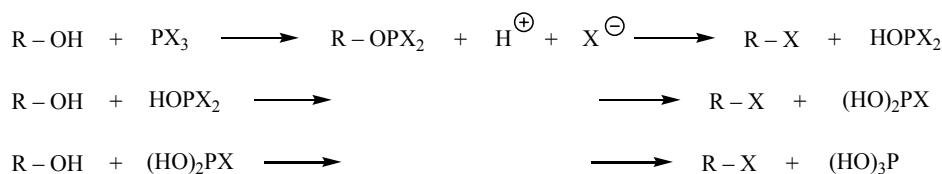


Esquema 2.7.3. Preparação de cloreto de etila

Por outro lado, o cloreto de *terc*-butila pode ser facilmente preparado simplesmente agitando HCl concentrado com *terc*-butanol em um funil de separação.

Problema 2.7.1. Explique por quê é muito mais fácil preparar o cloreto de *terc*-butila do que o cloreto de etila.

As reações com haletos de fósforo ou com cloreto de tionila, apesar de parecerem inicialmente muito diferentes, na realidade baseiam-se no mesmo princípio de transformar o grupo OH em um grupo-que-sai eficiente. A ligação fósforo – oxigênio é muito forte, de maneira que a adição de um composto de fósforo como PX_3 a um álcool resulta em fácil reação que ocorre à temperatura ambiente ou até abaixo.



Esquema 2.7.4. Preparação de haleto de alquila com PX_3

O fósforo liga-se ao oxigênio do álcool (substituindo o hidrogênio) e transforma assim o OH em um bom grupo-que-sai, facilmente substituído pelo haleto.

A seguir está uma tabela com alguns valores de energia de dissociação de ligação de moléculas diatômicas para você comparar. Lembre-se que em moléculas diatômicas as ligações tendem a ser múltiplas, quando possível.

Tabela 2.7.1. Energias de dissociação em moléculas diatômicas

Molécula	Energia (kJ/mol)
PO	599,2
PCl	289
SO	521,8
SCl	277
CC	607
CCl	397
CO	1076,5

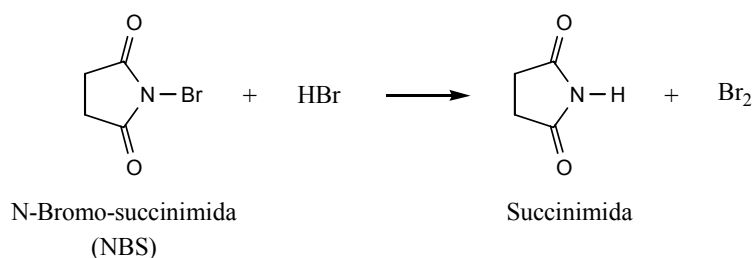
O comportamento do cloreto de tionilo é semelhante. Dê uma olhada no capítulo anterior, nas reações dos álcoois.

Halogenação alílica ou benzílica

Já vimos essas reações, nos capítulos dos alcenos e dos compostos aromáticos, e observamos que se tratam de reações radicalares que ocorrem nas posições indicadas (alílicas ou benzílicas) devido à relativamente alta estabilidade dos radicais nessas posições.

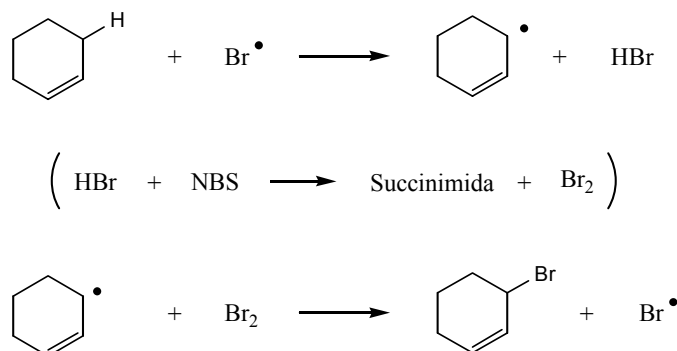
Falta, porém, examinar um certo aspecto com um pouco mais de cuidado. Ao estudar a adição de HBr aos alcenos (com ou sem peróxidos, está lembrado?) você viu que radicais de bromo ($\text{Br}^{\bullet}$) *podem se adicionar à dupla* ligação de alcenos. Como se explica então que, com NBS, os radicais não se adicionam à dupla, mas fazem substituição alílica?

Não é bem assim. NBS funciona bem porque tem a propriedade de reagir com HBr, formando bromo, como mostrado no esquema 2.7.5.



Esquema 2.7.5. Reação de NBS com HBr

Se um radical $\text{Br}^\bullet$ retira um hidrogênio da molécula orgânica, forma HBr ; HBr , reagindo com NBS , forma Br_2 , que é necessário para as reações de propagação da cadeia.

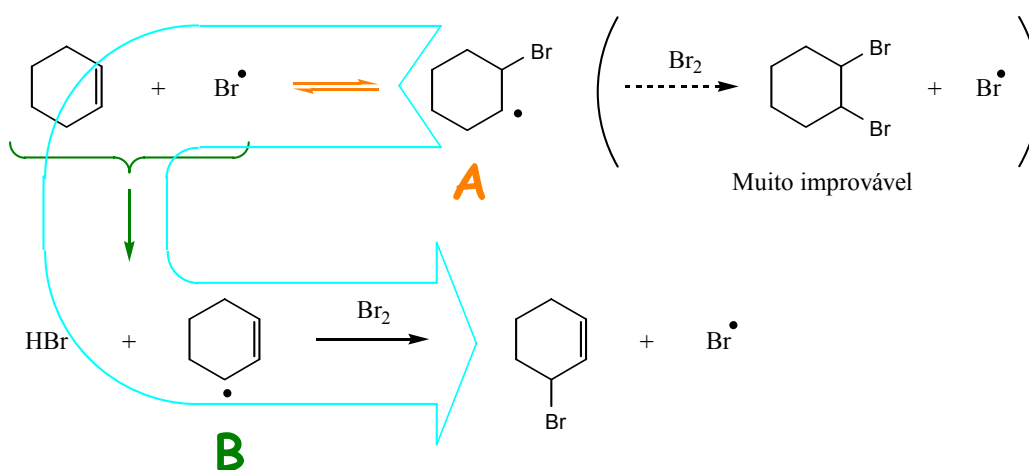


Esquema 2.7.6. Reações principais da halogenação alílica

Mas e daí? Continuamos sem saber por quê ocorre substituição alílica e não adição de Br_2 à dupla.

Ocorre que a adição de um radical $\text{Br}^\bullet$ a uma dupla ligação é uma reação facilmente reversível: não há grande diferença de energia entre o produto de adição **A** (que também é um radical) e os materiais de partida. Para que a reação seguisse este curso seria necessário que o produto de adição **A** encontrasse *logo* uma molécula de Br_2 para reagir. Como a concentração de Br_2 é muito baixa, a probabilidade deste encontro é pequena, e o intermediário da adição **A** tem tempo de sobra para perder $\text{Br}^\bullet$ formando de volta os mesmos reagentes.

O intermediário **B** formado pela retirada de um hidrogênio, por outro lado, é um radical alílico bem mais estável do que **A**; mais importante ainda é que *para reverter a reação de retirada de hidrogênio o radical alílico teria que encontrar uma molécula de HBr* ,¹³⁵ o que não é tão provável. O radical alílico formado tende, portanto, a permanecer assim até seu eventual encontro com uma molécula de Br_2 , que resultará no produto de substituição alílica.

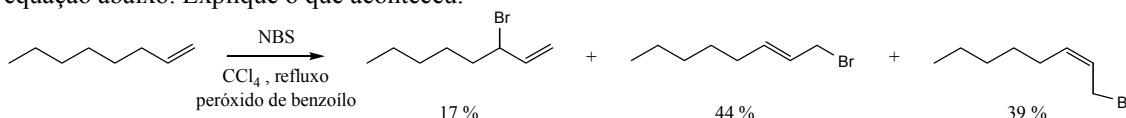


Esquema 2.7.7. Halogenação alílica versus adição

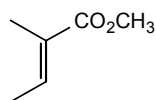
¹³⁵ Existem outras possibilidades, mas sempre envolvendo o encontro de moléculas.

Pelo esquema 2.7.7 você pode perceber que, se aumentarmos a concentração de Br_2 , obteremos maior quantidade de produto de adição. O papel da NBS, portanto, é **manter uma concentração baixa e constante de bromo durante a reação**; é por este expediente que se consegue fazer halogenação alílica com NBS.

Problema 2.7.2. Tratamento de octeno-1 com NBS resultou na formação dos compostos mostrados na equação abaixo. Explique o que aconteceu.

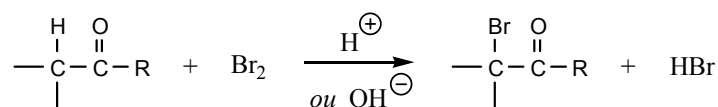


Problema 2.7.3. O tratamento do éster insaturado abaixo com NBS deu dois produtos isômeros de fórmula $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_2$. Pela ressonância magnética nuclear de próton é possível determinar que ambos os compostos contêm dois grupos CH_3 e um grupo CH_2Br (cada um). Qual é a estrutura de cada um desses produtos?



A partir de compostos carbonílicos

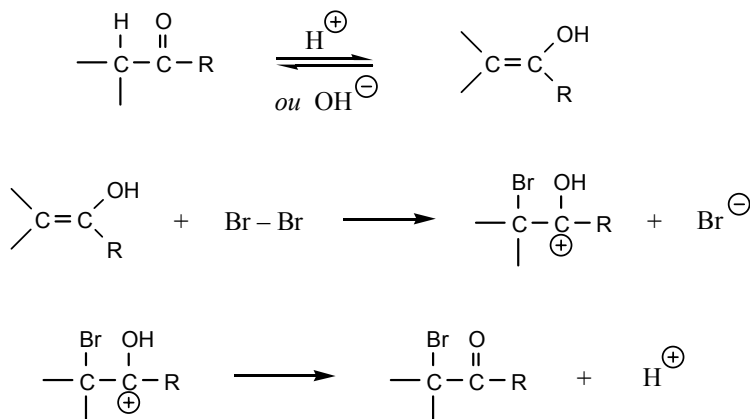
Os aldeídos e as cetonas podem ser halogenados na posição α à carbonila com cloro, bromo ou iodo, simplesmente tratando o composto carbonílico com o halogênio em meio ácido ou básico.



Esquema 2.7.8. Halogenação em α de um aldeído ou cetona

Observe que a reação global é uma **substituição** – um hidrogênio em α à carbonila foi substituído por um halogênio; é necessário que haja hidrogênios em α à carbonila para fazer esta reação.

O halogênio não reage diretamente com o aldeído ou cetona, mas sim com sua **forma enólica**. Daí a necessidade de ácido ou base, para acelerar as reações do equilíbrio da conversão de ceto para enol e vice-versa.



Esquema 2.7.9. Mecanismo da halogenação em α

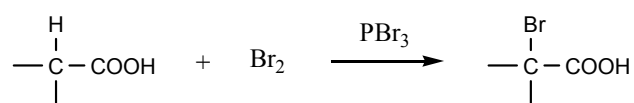
Problema 2.7.4. No esquema 2.7.9, a primeira etapa consiste, na realidade, de duas etapas que já estudamos anteriormente. Represente as duas etapas para o caso de catálise ácida.

Problema 2.7.5. Pode-se dizer que a segunda etapa do esquema 2.7.9 se assemelha à adição de halogênios a alcenos? Por quê o Br^+ se liga ao carbono indicado (e não ao carbono que contém o grupo $\text{OH}^?$).

Ácidos carboxílicos

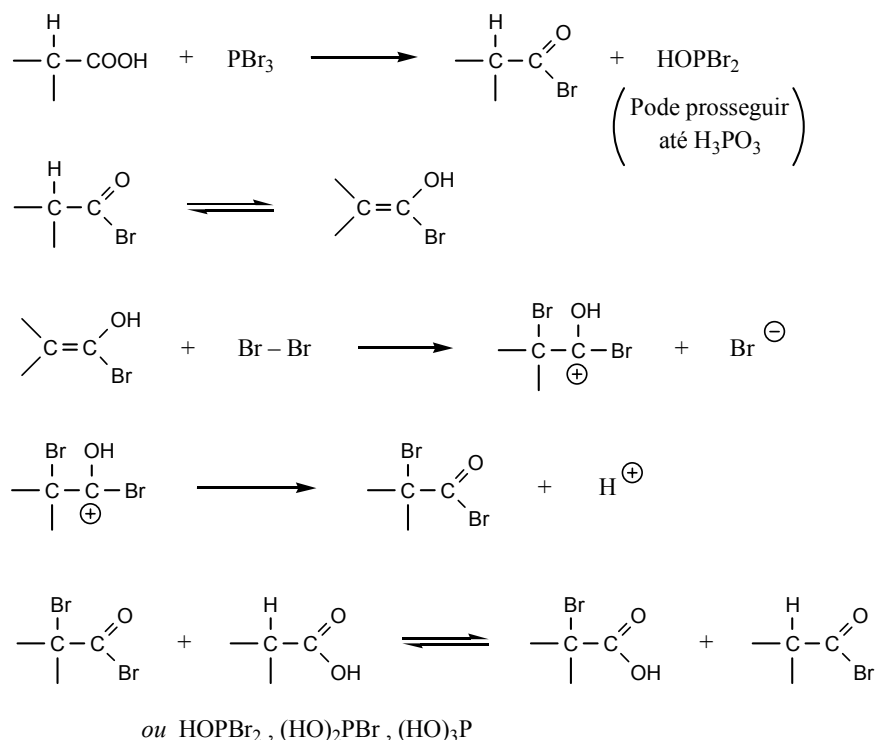
Novamente vamos lembrar que os ácidos carboxílicos não são exatamente compostos carbonílicos, mas vamos incluí-los aqui porque eles podem sofrer uma reação de halogenação em α que é muito semelhante à vista para aldeídos e cetonas.

Semelhante, mas com algumas diferenças muito importantes. A principal diferença é que a halogenação dos ácidos carboxílicos exige a presença de PX_3 como catalisador.



Esquema 2.7.10. Halogenação em α de um ácido carboxílico

A reação de halogenação, na realidade, não acontece com os ácidos carboxílicos, mas apenas com os *haleto de acilo*.¹³⁶ O catalisador PX_3 tem a função de ir transformando as moléculas de ácido em haleto de acilo, que são então halogenados e podem se reverter para ácido novamente.



Esquema 2.7.11. Mecanismo da halogenação em α de ácidos carboxílicos

Observação: o “mecanismo” apresentado no esquema 2.7.11 está bem simplificado, pois não foram consideradas as reações de formação de anidridos, muito comuns quando há ácidos carboxílicos em presença de haleto de acilo.

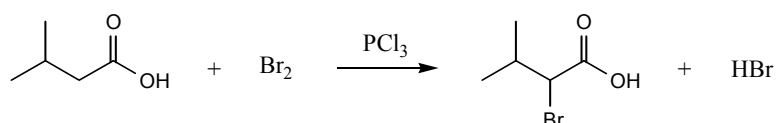
¹³⁶ Os anidridos de ácidos também podem sofrer esta reação.

Problema 2.7.6. Você acha que um cloreto de acilo (como o cloreto de acetilo, que pode ser comprado já nesta forma) pode ser halogenado em α sem precisar adicionar PX_3 ?

Problema 2.7.7. Para obter o ácido α -bromobutírico, você acha que poderíamos tratar o ácido butírico com bromo e PCl_3 ? Ou seria obrigatório usar PBr_3 ?

Como o fósforo vermelho (uma forma alotrópica do fósforo elementar) pode reagir com halogênios formando PX_3 , é comum que essa reação seja feita utilizando fósforo vermelho como catalisador. Outras possibilidades incluem utilização de anidridos de ácidos na presença de piridina.

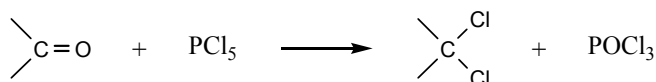
A preparação do esquema 2.7.12 está descrita em *Organic Syntheses Coll. Vol. 3*.



Esquema 2.7.12. Exemplo de halogenação em α de ácido carboxílico

Compostos carbonílicos + PCl_5

Uma reação que pode ser muito útil em certas circunstâncias é a reação de cetonas e aldeídos com PCl_5 para formar *gem*-di-haletos.



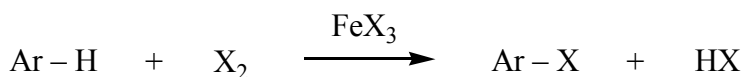
Esquema 2.7.13. Reação de compostos carbonílicos com PCl_5

Você acha que a ocorrência desta reação tem algo a ver com a afeição do fósforo por oxigênio? Ou, em termos mais adequados: você acha que a grande energia da ligação entre fósforo e oxigênio pode ser a razão (ou a principal razão) que leva esta reação a ocorrer?

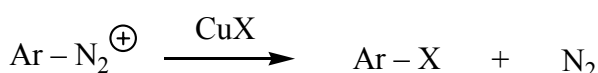
Será que você consegue sugerir sozinho um possível mecanismo para esta reação?

Preparação dos Haletos de Arilo

1. Halogenação



2. Reação de Sandmeyer



Esquema 2.7.14. Dois métodos de preparação de haletos de arilo

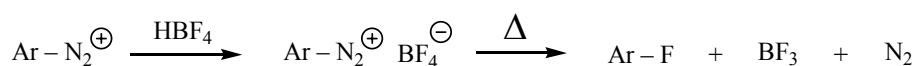
Já estudamos o primeiro destes métodos no capítulo 2.5, ao estudarmos os compostos aromáticos.

A reação de Sandmeyer utiliza os sais de diazônio com que tomamos contato ao estudar a preparação de fenóis (capítulo 2.6). Os sais de diazônio, logo após sua preparação, podem ser tratados com haletos de cobre I, dando origem aos haletos de arilo. Este método é principalmente usado para cloretos e brometos.



Esquema 2.7.15. Sais de diazônio e haletos cuprosos

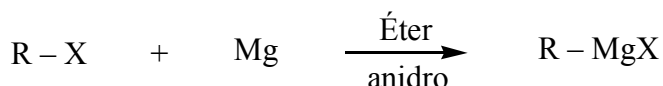
Para iodetos, não é necessário usar sal de cobre. Pode-se tratar o sal de diazônio com iodeto de potássio. E para fluoretos usa-se o ácido tetrafluorobórico, HBF_4 : o tetrafluoroborato de diazônio é insolúvel e precipita; isolando-se este sal e simplesmente aquecendo, obtém-se o fluoreto de arilo.



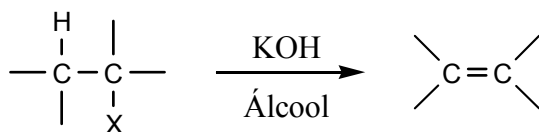
Esquema 2.7.16. Iodetos e fluoretos a partir de sais de diazônio

Reações dos Haletos de Alquila

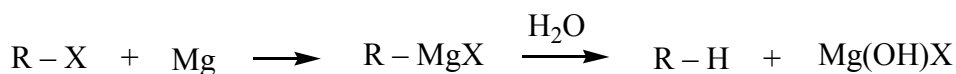
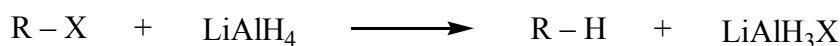
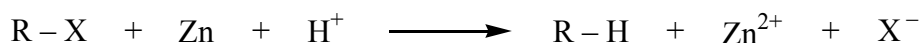
1. Formação de reagentes de Grignard



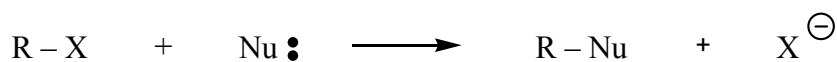
2. Desidroalogenação



3. Redução



4. Reações de substituição nucleofílica



O nucleófilo, Nu:, pode ser um qualquer de grande variedade de grupos: HO^- , RO^- , $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, R^- , I^- , CN^- , NH_3 , RNH_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, HS^- , RS^- , etc.

Esquema 2.7.17. Algumas reações de haletos de alquilo

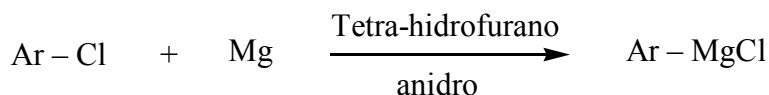
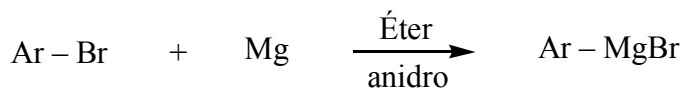
Todas as reações do esquema 2.7.17 já foram discutidas anteriormente, com exceção de alguns casos de substituição nucleofílica. Existe, porém, considerável semelhança entre as várias reações de substituição, e aquelas que ainda não foram examinadas serão temas de futuros capítulos.

Faça uma revisão cuidadosa de todas essas reações nos capítulos anteriores.

Problema 2.7.8. No quadro do esquema 2.7.17 não foi mencionada a eliminação α , que pode ocorrer com certos haletos em determinadas condições. (a) O que é que resulta de uma eliminação α ? (b) Qual foi mesmo a reação de eliminação α do clorofórmio que você já viu?

Reações dos Haletos de Arílo

1. Formação de reagentes de Grignard



2. Substituição eletrofílica em aromáticos

Halogênio desativa o anel e é *orto-para* dirigente.

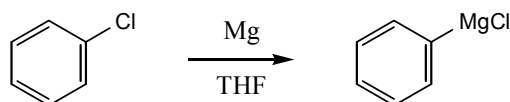
Esquema 2.7.18. Algumas reações de haletos de arilo

Os haleto de arilo são menos reativos do que os haletos de alquilo e não sofrem substituição nucleofílica com a mesma facilidade. É possível fazer substituições nucleofílicas, mas geralmente é necessário que haja grupos ativantes¹³⁷ no anel aromático, e freqüentemente são requeridas condições drásticas como forte aquecimento, etc. Essas reações serão examinadas com algum detalhe apenas após aprendermos mais sobre mecanismos de reações.

¹³⁷ Grupos “ativantes” para substituição nucleofílica têm características opostas às dos grupos ativantes para substituição eletrofílica. São grupos *captadores* de elétrons (como o $-\text{NO}_2$) que ativam o anel para substituição nucleofílica, como veremos em maiores detalhes no futuro.

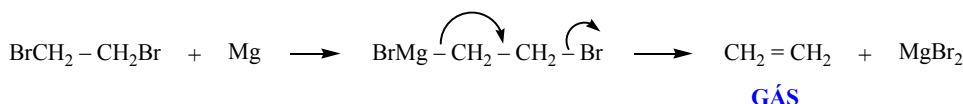
Formação de reagentes de Grignard

Os haletos de arilo são também um pouco menos reativos do que os de alquilo para fazer reagentes de Grignard; no entanto, iodetos e brometos reagem normalmente. Os cloretos é que muitas vezes exigem que a reação seja feita em tetra-hidrofurano (THF) (o ponto de ebulição do THF é maior do que o do éter etílico, assim a temperatura da reação pode ser mais elevada).



Esquema 2.7.19. Preparação de cloreto de fenil-magnésio

Uma outra maneira de “forçar” a reação de um cloreto arílico com magnésio consiste em usar excesso de magnésio e adicionar um haleto muito reativo e que não deixe sub-produtos contaminando o produto desejado. Um haleto muito conveniente para esta finalidade é o 1,2-dibromoetano, que reage com magnésio formando etileno (um gás que não fica contaminando o produto).

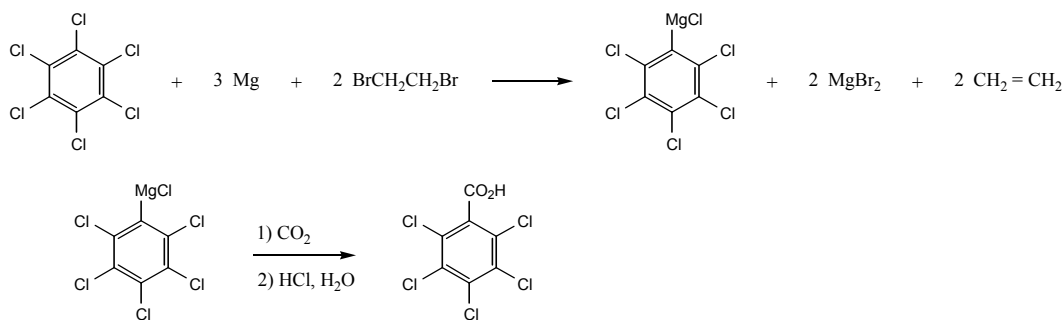


Esquema 2.7.20. Reação de magnésio com 1,2-dibromoetano

Compare a reação do esquema 2.7.20 com a desalogenação de di-haletos vicinais que você estudou no capítulo de alcenos (2.3). Alguma semelhança?

A função deste haleto é de reagir com o magnésio superficial, deixando exposta uma superfície limpa e muito reativa de magnésio, que agora apresenta reatividade suficiente para reagir com cloretos de arilo.¹³⁸

A reação do esquema 2.7.21 está descrita em *Organic Syntheses Coll. Vol. 5*.



Esquema 2.7.21. Uso de 1,2-dibromoetano para ativar magnésio

Problema 2.7.9. Reagentes de Grignard são sensíveis a oxigênio; em geral, para reações comuns, o vapor do éter é suficiente para proteger o reagente de Grignard do oxigênio do ar. Se quisermos, porém, conservar uma solução de reagente de Grignard de um dia para outro, ou por vários dias, temos que colocar um gás para fazer uma atmosfera inerte sobre a solução. Você acha que poderia usar CO₂ como gás inerte para esta finalidade?

¹³⁸ Modernamente tem sido usado ultra-som para conseguir este tipo de “ativação” de metais como zinco e magnésio: as vibrações ultra-sônicas “quebram” a camada de óxidos e outras impurezas que cobrem a superfície do metal, deixando exposta uma superfície limpa e muito mais reativa.

Análise dos Haletos

*

1. Semelhança com os hidrocarbonetos

- Insolúveis em H_2SO_4 concentrado
- Não reagem com $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$
- Não reagem com KMnO_4

2. Reação com AgNO_3 : haletos de alquilo

3. Análise elementar qualitativa

Esquema 2.7.22. Análise dos haletos

Os haletos se assemelham muito aos hidrocarbonetos correspondentes nas reações de testes simples. O único teste simples que pode mostrar que temos um haleto de *alquilo* (os haletos de arilo não respondem a este teste) é a reação com solução alcoólica de nitrato de prata, a quente: a presença de um haleto de alquilo resulta na formação de AgX insolúvel, que precipita.

Em geral, para detectar a presença de um haleto de arilo (sem considerar os métodos espectroscópicos e espectrométricos) temos que recorrer à fusão com sódio, dissolução e teste com prata.

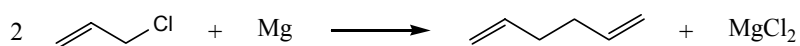
Problemas

1. Quais os produtos principais que devemos esperar da reação de brometo de etilo com:

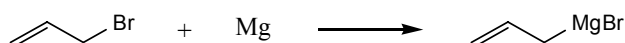
- | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| a) NH_3 | b) KCN | c) NaOCH_3 | d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ |
| e) $\text{RC}\equiv\text{CNa}$ | f) LiAlH_4 | g) Mg , éter | h) KOH , álcool |
| i) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ | j) NaSCH_3 | k) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ | l) NaI , acetona |

Observação: algumas das reações acima ainda não foram discutidas neste texto; está sendo solicitado a você que procure fazer algumas conjecturas por analogia com outras reações. Não se preocupe se alguns de seus resultados parecerem bizarros em confronto com as respostas.

2. Em *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (pg 121) encontra-se a seguinte preparação:



Já em *Organic Syntheses Coll. Vol. 4* (pg 748) pode-se encontrar:

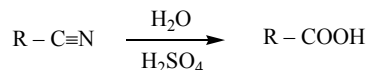


Na primeira preparação, para cada mol de cloreto de alilo são utilizados 0,58 mol de magnésio e 400 mL de éter etílico. Todo o éter é usado para dissolver o cloreto de alilo, e essa solução é juntada ao magnésio contido em um balão (uma pequena quantidade para iniciar a reação e, depois de iniciada, o restante é juntado “tão rápido quanto possível”, ou seja, tão rápido quanto permitido pela forte reação exotérmica que ocorre).

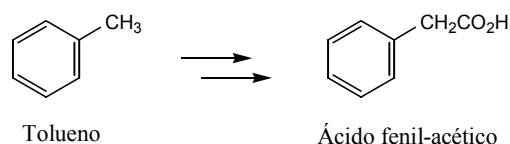
Na segunda reação, para cada mol de brometo de alilo são utilizados 2,4 mol de Mg e 850 mL de éter etílico. Cerca de 700 mL de éter são misturados com o magnésio no balão, e a solução de brometo de alilo no restante do éter é juntada em um período de 17 horas.

Explique o melhor que puder.

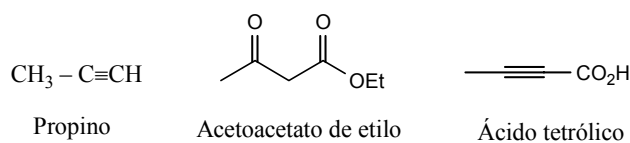
3. Sabendo que hidrólise de nitrilos produz ácidos carboxílicos,



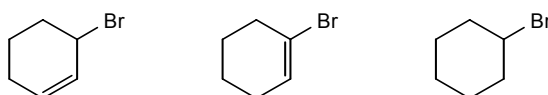
sugira um método para preparar ácido fenil-acético a partir de tolueno.



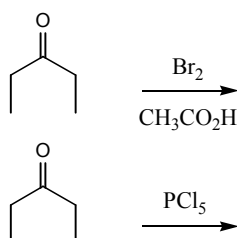
4. Sugira métodos para preparar ácido tetróico a partir de (a) propino, e a partir de (b) acetoacetato de etilo.



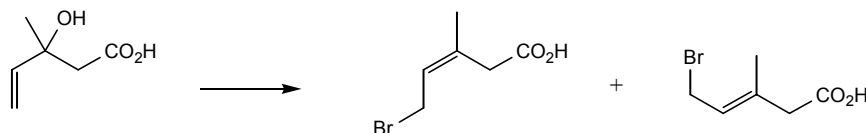
5. Sugira métodos para preparar os haletos abaixo a partir de ciclo-hexeno.



6. Qual produto devemos esperar das reações abaixo?



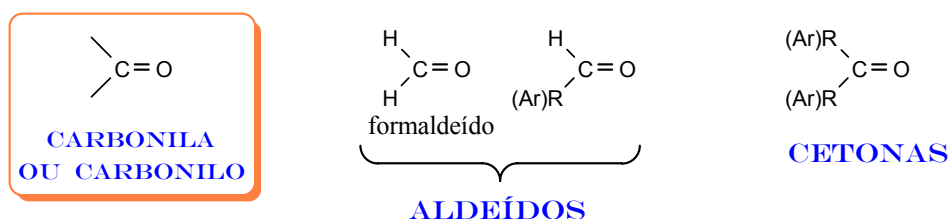
7. Ao tratar o álcool-ácido abaixo com PBr_3 , um químico obteve os produtos indicados na equação química. Explique o que aconteceu.



Capítulo 2.8

Aldeídos e Cetonas

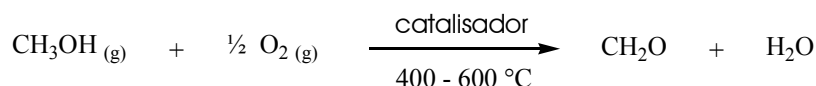
Aldeídos e cetonas são compostos orgânicos caracterizados pela presença do grupo funcional **carbonila** ou **carbonilo**, C=O. Aldeídos são os compostos que têm pelo menos um hidrogênio ligado à carbonila; cetonas são os compostos que têm apenas grupos R (ou Ar) ligados à carbonila.



Esquema 2.8.1. Carbonila, aldeídos e cetonas

Devemos notar que o mesmo grupo carbonila (C=O) encontra-se presente em grupos funcionais que são considerados separadamente devido às diferenças nas propriedades que se manifestam como consequência da presença de grupos diferentes de H e de R que estejam ligados à carbonila. Entre os vários compostos que contêm carbonila, podemos destacar os ácidos carboxílicos, os ésteres, os cloretos de acilo, as amidas, etc., que examinaremos em detalhe logo adiante.

A palavra **aldeído** (*aldehyd*, *aldehyde* em alemão ou inglês) provém de uma montagem de trechos das palavras da expressão “álcool desidrogenado”. O aldeído mais simples, o formaldeído, foi preparado e caracterizado pela primeira vez por Hofmann¹³⁹ em 1868, passando uma mistura de ar e vapor de metanol por uma espiral de platina aquecida. Pode-se também usar cobre ou outros catalisadores nesta desidrogenação.



Esquema 2.8.2. Desidrogenação de metanol

O formaldeído é um gás (ponto de ebulição - 19,5 °C), normalmente comercializado na forma de uma solução aquosa a 37 %, conhecida como **formol** ou **formalina**. Todos conhecemos a utilidade do formol para conservar amostras biológicas

¹³⁹ A. W. Hofmann, o mesmo da regra de orientação da eliminação para formar alcenos. O formaldeído havia sido acidentalmente produzido antes (1859) por Butlerov.

em laboratório, mas o principal uso industrial do formaldeído é na produção das resinas baquelite (o primeiro plástico, formado pela condensação de fenol com formaldeído), fórmica (formaldeído + uréia), etc.

Esta solução aquosa (formol) mantém o formaldeído razoavelmente estável se contiver uns 10 – 15 % de metanol. Na ausência de metanol ou concentrando-se essa solução, o formaldeído transforma-se em **trioxano** (**trioximetileno**), um composto sólido, ou em **paraformaldeído**, também sólido. O gás formaldeído também se polimeriza com facilidade. **Qual** polímero vai se formar, entretanto, depende das condições.

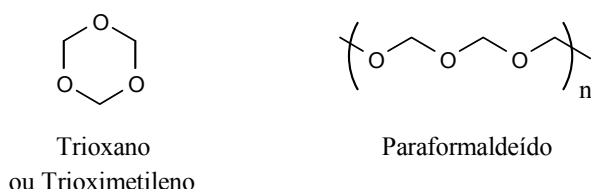


Figura 2.8.1. Polímeros do formaldeído

Problema 2.8.1. Proponha um mecanismo para a formação do trioxano, sabendo que esta reação é catalisada por ácidos.

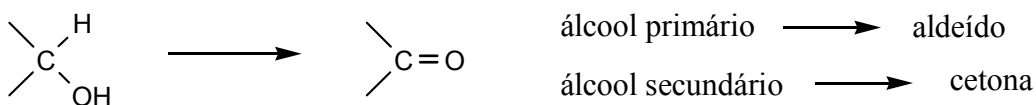
Essas polymerizações também podem ocorrer com outros aldeídos, apesar de que geralmente o formaldeído é mais reativo. O trímero do acetaldeído é chamado de paraldeído. Será que você consegue fazer a fórmula do paraldeído?

Por aquecimento (a adição de ácidos ou algum outro catalisador pode ajudar) esses polímeros se despolimerizam, fornecendo o aldeído.

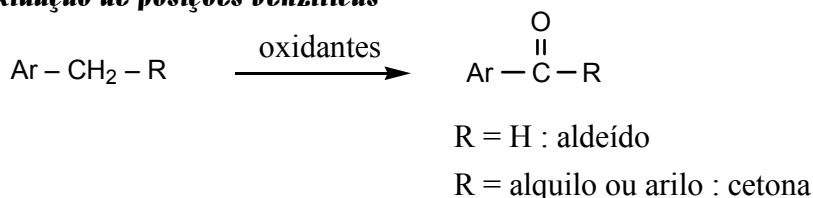
Problema 2.8.2. Você já viu que podemos fazer a reação entre um reagente de Grignard e um aldeído para formar um álcool; se você quisesse utilizar formaldeído nesta reação seria possível utilizar a solução aquosa (formol a 37 %)? Por quê? Se sua resposta for negativa, apresente uma alternativa viável.

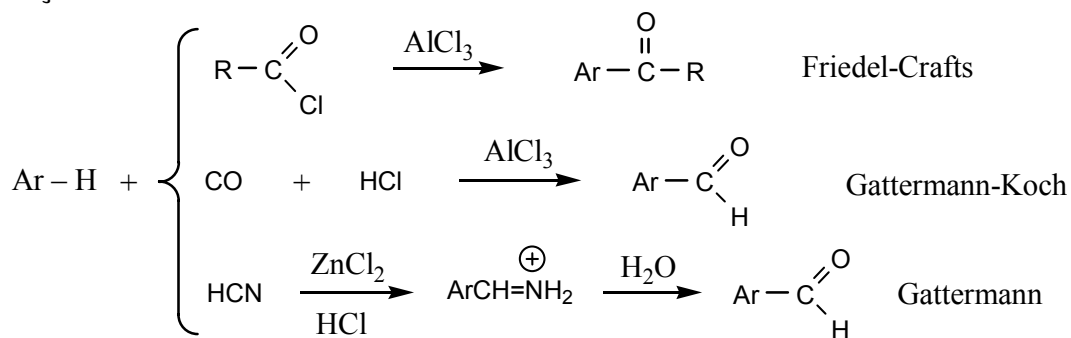
Preparação dos Aldeídos e Cetonas

1. Oxidação de álcoois

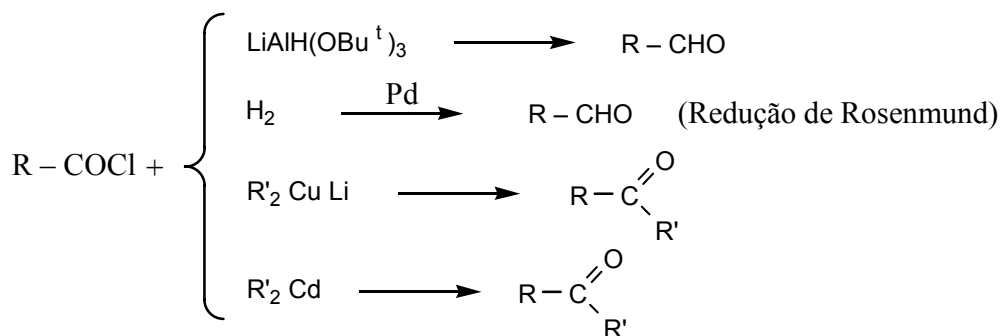
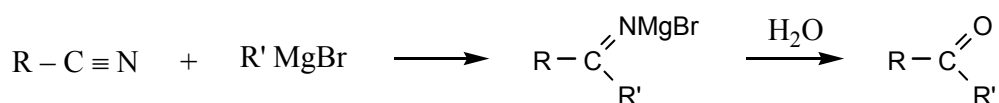
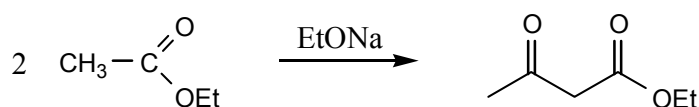
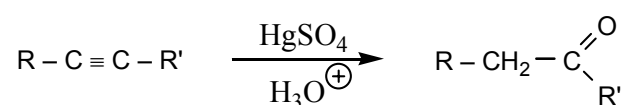


2. Oxidação de posições benzílicas



3. Acilação de anéis aromáticos

Se o grupo Ar contiver um OH, pode-se também usar a reação de Reimer-Tiemann

4. Cloretos de acilo com reagentes nucleofílicos ou hidrogênio**5. Reagentes de Grignard com nitrilas (cetonas)****6. Síntese acetoacética (cetonas)****7. Hidrólise de alcinos (cetonas, geralmente)**

Esquema 2.8.3. Alguns métodos de preparação de aldeídos e cetonas

Oxidação de álcoois

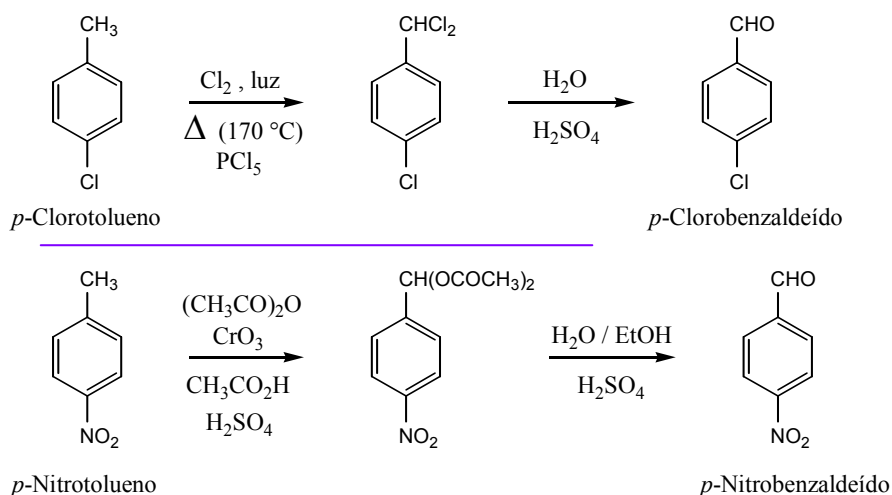
Já estudamos os principais aspectos da oxidação dos álcoois no capítulo 2.6, entre as reações dos álcoois. Reveja este assunto.

A oxidação de álcoois é um dos melhores métodos para preparar cetonas e aldeídos, pois álcoois podem ser facilmente preparados pela síntese de Grignard, ou a partir de alcenos. Os aldeídos são um pouco mais problemáticos do que as cetonas por causa de sua tendência a serem oxidados a ácidos carboxílicos; mas, como já vimos anteriormente, existem várias maneiras de contornar este problema.

Oxidação de posições benzílicas

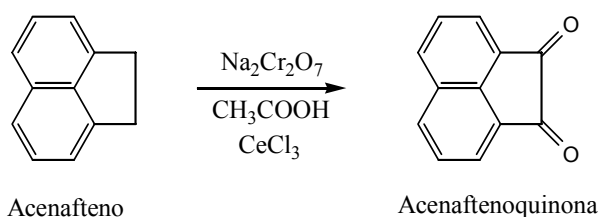
A posição benzílica, devido à notável estabilização por ressonância dos radicais (assim como cátions e ânions também) nesta posição, fica suscetível a reações de halogenação, oxidação, etc. Já vimos alguns exemplos disso anteriormente (re-examine o método industrial de Hock-Lang para a preparação do fenol, por exemplo).

O tolueno pode, por exemplo, ser transformado em benzaldeído por cloração seguida de hidrólise, ou por oxidação na presença de anidrido acético. O anidrido acético transforma o *gem*-diol em um diéster (diacetato), impedindo oxidação posterior a ácido benzóico. As duas preparações do esquema 2.8.4 estão descritas em *Organic Syntheses Coll. Vol. 2*.



Esquema 2.8.4. Oxidações de posições benzílicas a aldeído

Cetonas também podem ser preparadas por um processo semelhante, se bem que os exemplos são mais raros (em geral cetonas deste tipo são mais facilmente preparadas pela acilação de Friedel-Crafts). Um exemplo de *Organic Syntheses Coll. Vol 3* é apresentado no esquema 2.8.5.

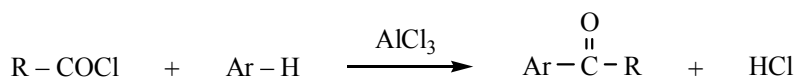


Esquema 2.8.5. Oxidação de posições benzílicas a cetona

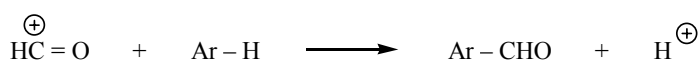
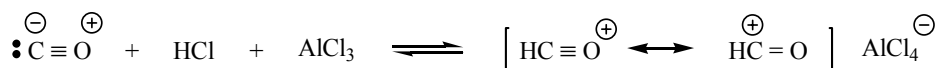
Acilação de anéis aromáticos

Estas são as reações de acilação de Friedel-Crafts, que já estudamos com algum detalhe no capítulo de compostos aromáticos (2.5) e mais algumas variações que são úteis em casos especiais.

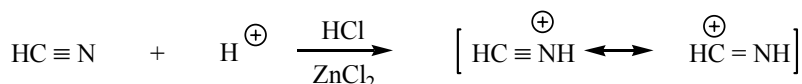
A acilação de Friedel-Crafts é mais comumente efetuada com um cloreto de acilo na presença de AlCl_3 . Não há, em geral, problemas para preparar **cetonas** desta maneira.

**Esquema 2.8.6. Recordando a acilação de Friedel-Crafts**

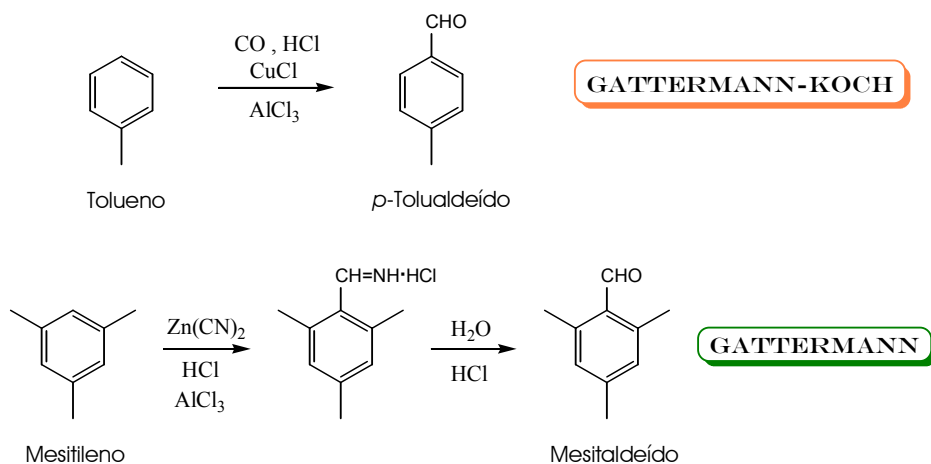
No entanto, como não existe o cloreto de formilo (HOCCl), não podemos fazer esta reação para obter um *aldeído*. L. Gattermann e J. A. Koch descobriram em 1897 que uma mistura de CO e HCl comportava-se como se fosse o cloreto de formilo, fornecendo, quando tratada com AlCl_3 , o cátion acílio necessário para fazer a reação do tipo Friedel-Crafts.

**Esquema 2.8.7. Reação de Gattermann-Koch**

Uma maneira de conseguir um resultado semelhante é tratar o composto aromático com uma mistura de HCN , ZnCl_2 e HCl . Para evitar o uso de HCN pode-se, muitas vezes, usar cianeto de zinco e HCl , que gera HCN dentro do próprio frasco da reação.

**Esquema 2.8.8. Reação de Gattermann**

No esquema 2.8.9 são dados exemplos dessas duas preparações, retirados de *Organic Syntheses* (Coll. Vol. 2 e 3).

**Esquema 2.8.9. Exemplos de reações de Gattermann-Koch e de Gattermann**

No caso de o substrato aromático ser um fenol, podemos facilmente recorrer à reação de Reimer-Tiemann, usando CHCl_3 e base. Reveja esta reação entre as reações dos fenóis (capítulo 2.6).

Problema 2.8.3. Foram mencionadas reações em que a hidrólise ácida de uma imina ($\text{RR}'\text{C}=\text{NH}$) resulta na formação de um composto carbonílico. Proponha um mecanismo para esta transformação.

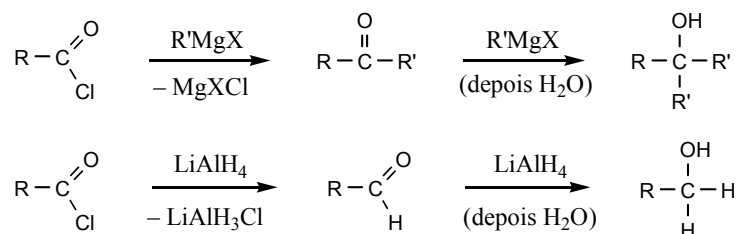
Problema 2.8.4. Qual das reações mencionadas recentemente envolve a formação de um *carbeno*?

Problema 2.8.5. O que você espera que aconteça ao misturar HCl com AlCl_3 ? E HCl com ZnCl_2 ? Qual deve ser a função dos ácidos de Lewis ZnCl_2 e AlCl_3 nas reações de Gattermann e de Gattermann-Koch?

Cloretos de acilo com reagentes nucleofílicos ou hidrogênio

Os cloretos de acilo são compostos muito reativos. O oxigênio carbonílico e o cloro, ambos ligados ao mesmo átomo de carbono, exercem forte atração sobre os elétrons das ligações e transformam o carbono carbonílico em um ácido de Lewis bem forte. Este carbono pode, então, aceitar com grande facilidade a adição de nucleófilos.

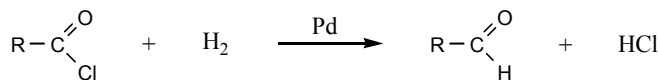
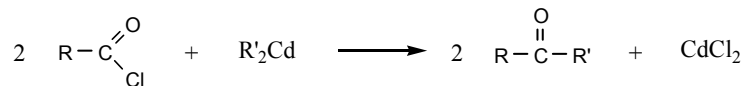
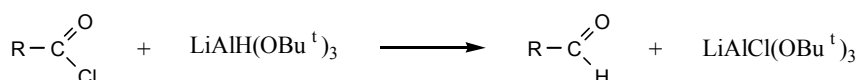
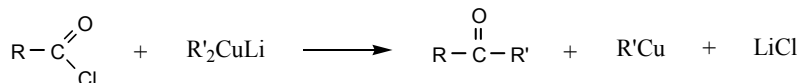
Se tratarmos, porém, os cloretos de acilo com reagentes de Grignard ou com hidretos como LiAlH_4 , não obteremos cetonas nem aldeídos, porque tanto os reagentes de Grignard como o LiAlH_4 podem reagir com esses produtos (cetonas ou aldeídos), levando à formação de álcoois.



Esquema 2.8.10. Reações de cloreto de acilo com reagentes de Grignard e com LiAlH_4

Para obter compostos carbonílicos precisamos usar nucleófilos menos reativos, que não ataquem muito facilmente os aldeídos ou cetonas, mas apenas os cloretos de acilo (que são mais reativos do que os aldeídos e cetonas). Os compostos organo-cádmicos e os dialquilcupratos de lítio são menos reativos do que os reagentes de Grignard, e não atacam cetonas com facilidade, podendo então ser usados para esta finalidade.

Cloretos de acilo $\longrightarrow$ Compostos carbonílicos

CLÁSSICOS**MODERNOS**

Esquema 2.8.11. Métodos para obter cetonas e aldeídos a partir de cloretos de acilo

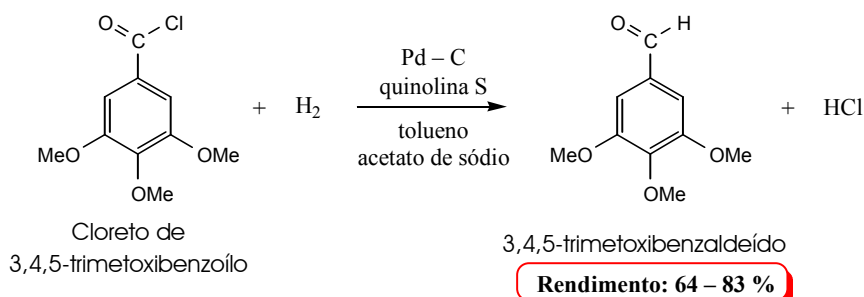
Problema 2.8.6. Recorrendo à tabela de eletronegatividade de Pauling (onde é mesmo que tem uma tabela dessas?), calcule a diferença de eletronegatividade entre os elementos de cada linha da tabela abaixo, completando a tabela.

Elementos	Diferença de eletronegatividade
C – Na	
C – Li	
C – Mg	
C – Cd	
C – Cu	

Na figura 1.2.51 (capítulo 1.2) já figuram os pontos correspondentes a C – Li e C – Mg. Acrescente os demais pontos na figura.

Os valores de sua tabela sugerem uma possível explicação para o fato de os compostos organocádmicos e os dialquil-cupratos de lítio serem menos reativos do que os reagentes de Grignard?

Para obter aldeídos, pode-se fazer a redução do cloreto de acilo com hidrogênio e catalisador; usando um catalisador parcialmente envenenado com BaSO₄ ou BaSO₄ e quinolina, a reação de redução do cloreto de acilo (formando aldeído) fica bem mais rápida do que a redução do aldeído (formando álcool), assim é possível interromper o processo no ponto em que temos praticamente só aldeído. Descrito pela primeira vez por K. W. Rosenmund em 1918, este processo é geralmente conhecido como “redução de Rosenmund”. Muitos químicos afirmam que se trata de uma reação ineficiente, que dá baixos rendimentos de aldeído. O exemplo do esquema 2.8.12, porém, retirado de *Organic Syntheses Coll. Vol. 6* (1988) parece desmentir essas acusações (pelo menos para este caso específico), pois o rendimento é bem satisfatório.



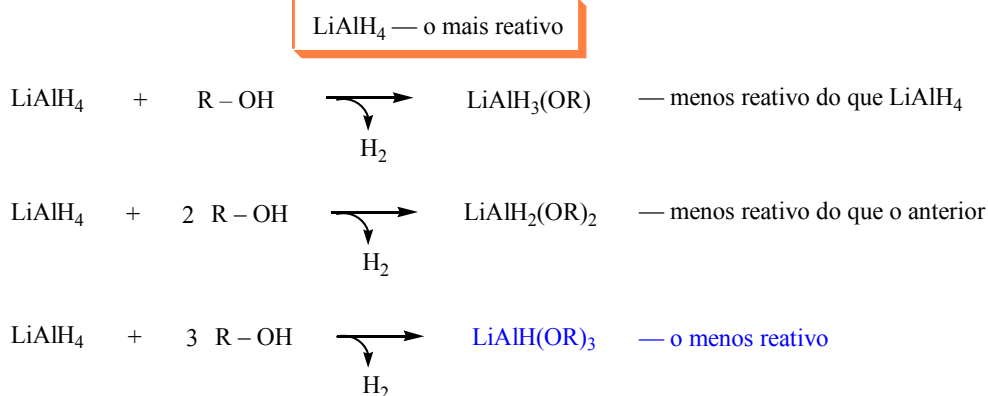
QUANTIDADES:	Material de partida:	23 g (0,1 mol)	10 % Pd – C:	3 g
	Tolueno:	600 mL	Quinolina S:	1 mL
	Acetato de sódio:	25 g (0,3 mol)		

Esquema 2.8.12. Exemplo de redução de Rosenmund

Problema 2.8.7. Os autores do método resumido no esquema 2.8.12 apresentam-no como “redução de Rosenmund modificada”, e afirmam que obtêm melhores resultados porque (entre outras razões) utilizam um “captor de cloreto de hidrogênio” no meio reacional. Qual é, em sua opinião, esse “captor de cloreto de hidrogênio”?

Modernamente são mais populares as reduções com hidretos metálicos. Tanto o hidreto de alumínio e lítio (LiAlH₄) como o boro-hidreto de sódio, porém, são muito reativos para essa finalidade, pois reduzem facilmente os aldeídos a álcoois.

Pode-se, porém, fazer o hidreto de alumínio e lítio reagir com 1, 2 ou 3 equivalentes de um álcool, obtendo-se hidretos de reatividade progressivamente menor.



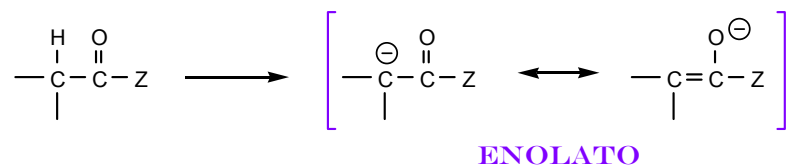
Esquema 2.8.13. Preparação de hidretos menos reativos

Observação 1: o hidreto LiAlH(OBu^t)₃ pode ser comercialmente adquirido já nesta forma, não sendo necessário prepará-lo.

Observação 2: o boro-hidreto de sódio também pode ter sua reatividade modificada por reação com álcoois, mas esses reagentes são menos utilizados.

Assim, para muitas reações diferentes é possível encontrar um hidreto com reatividade adequada para fazer a reação desejada sem fazer uma reação indesejada. Lembrando que os cloretos de acilo são muito reativos (bem mais do que os aldeídos), não é difícil compreender a reação representada no esquema 2.8.14.

enolatos, que estudaremos logo adiante; os enolatos podem ser formados a partir de qualquer composto carbonílico (incluindo ésteres, amidas, etc.) que tenha hidrogênio no carbono **vizinho** ao carbono carbonílico: esta vizinhança estrutural confere ao hidrogênio uma relativa acidez, e ele pode então ser retirado (como H^+) com uma base forte, formando o enolato.



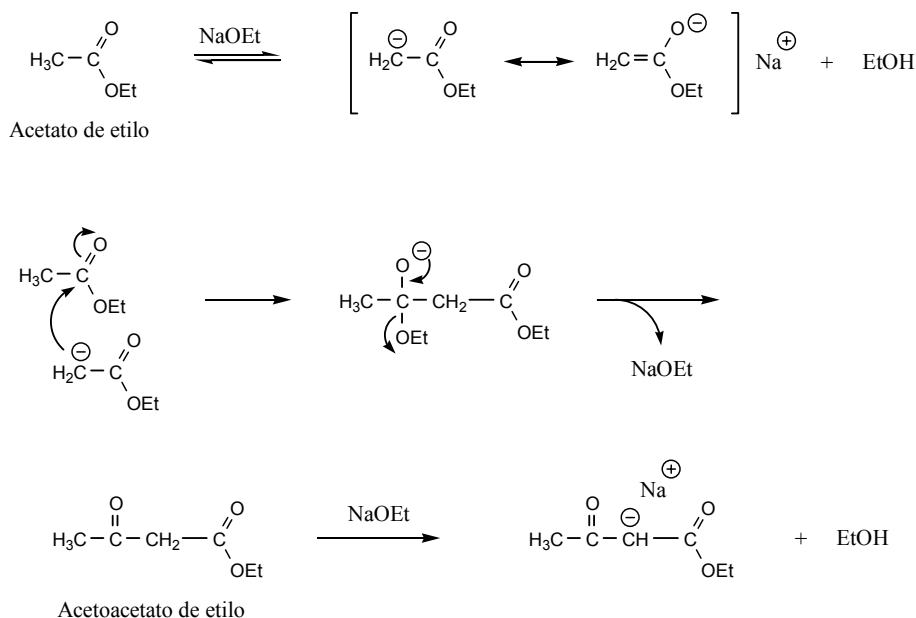
Esquema 2.8.17. Formação de enolatos

Enolatos são nucleófilos muito fortes; sua carga negativa está distribuída entre o carbono **vizinho** à carbonila e o oxigênio carbonílico; tanto o carbono como o oxigênio podem agir como nucleófilo, mas na maioria das reações que nos interessam é o carbono que se liga ao eletrófilo.

No caso da condensação aldólica, o enolato é formado a partir de um aldeído ou cetona, e reage também com um aldeído ou cetona.

No caso da síntese acetoacética, o enolato se forma a partir de um éster, e condensa-se também com um éster. Vamos examinar apenas o caso do acetoacetato de etilo, formado a partir do acetato de etilo.

Adicionando-se etóxido de sódio ao acetato de etilo, ocorre formação de enolato; o enolato pode condensar-se com outra molécula de acetato de etilo da forma mostrada no esquema 2.8.18.

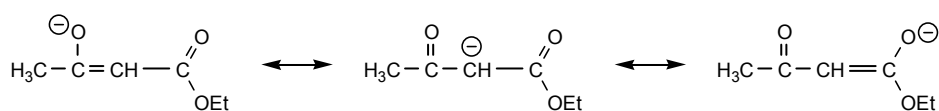


Esquema 2.8.18. Síntese acetoacética

A última etapa mostrada no esquema é a formação do enolato do produto. Observe agora um ponto muito importante: **neste último enolato, a carga negativa pode ser estabilizada por ressonância com duas carbonilas**. Este fato faz com que este último enolato seja muito estável (muito mais estável do que o enolato do acetato de etilo), o que conduz a várias conseqüências:

1. A formação deste enolato é essencialmente irreversível; uma vez formado, o enolato fica nesta forma e não retira prótons de moléculas de acetato de etilo nem de etanol.¹⁴⁰
2. Sendo muito mais estável e tendo que passar por estados de transição semelhantes, este enolato é pouco reativo para fazer condensações com ésteres e não se condensa com moléculas de acetato de etilo.
3. Como o enolato tem uma carga negativa, os seus carbonos carbonílicos não são eletrofílicos, e não aceitam adição de enolatos de acetato de etilo.

Tomadas em conjunto, essas considerações conduzem à conclusão de que o produto, acetoacetato de etilo, transforma-se integralmente em enolato e fica assim inerte no meio reacional, não sofrendo nenhuma transformação posterior.



Esquema 2.8.19. Formas canônicas do acetoacetato de etilo

Problema 2.8.9. Escreva a equação química completamente balanceada da reação entre sódio metálico e etanol.

Problema 2.8.10. No esquema 2.8.18, observe atentamente o ataque do enolato ao éster: (a) podemos dizer que este ataque é muito semelhante ao ataque de um reagente de Grignard a um éster? (b) Por qual razão o reagente de Grignard se adiciona **duas** vezes a um éster (levando à formação de um álcool terciário) enquanto que o enolato do esquema se adiciona apenas **uma** vez, formando a cetona?

Problema 2.8.11. É possível fazer acetoacetato de etilo simplesmente adicionando etanol e sódio metálico ao acetato de etilo puro contido em um balão com condensador de refluxo. Se você tivesse que transformar 5,7 mol de acetato de etilo (500 g) desta maneira, que quantidades você usaria de etanol e de sódio metálico?

Hidrólise de alcinos

Já examinamos essas reações quando estudamos os alcinos, no capítulo 2.4. Reveja cuidadosamente, tentando compreender bem:

1. Por quê o único aldeído que podemos obter por este processo é o acetaldeído?
2. Por quê devemos preferir, em geral, alcinos terminais para fazer essas reações?

¹⁴⁰ Isto fica mais evidente se você comparar os valores de pK_a :

Hidrogênio ácido	pK_a
$\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OEt}}{\text{C}}}$	25
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OEt}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OEt}}{\text{C}}}$	11

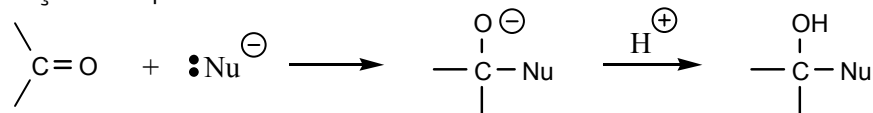
A grande diferença de pK_a entre o etanol e o acetoacetato de etilo faz com que o equilíbrio seja fortemente deslocado no sentido de formar o ânion do acetoacetato.

3. Que produtos são obtidos na hidratação de alcinos terminais?
4. Que tipos de cetonas podem ser obtidas convenientemente de alcinos não terminais?

Reações dos Aldeídos e Cetonas

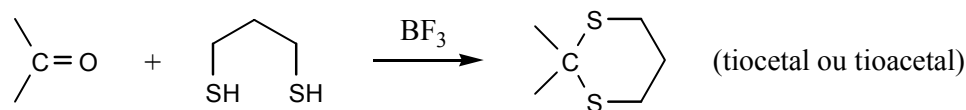
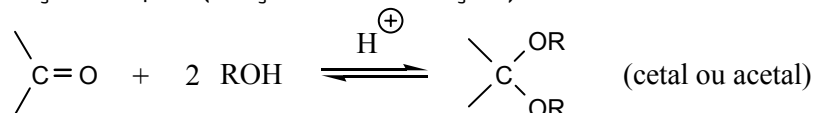
1. Adição de nucleófilos

a) Adição simples

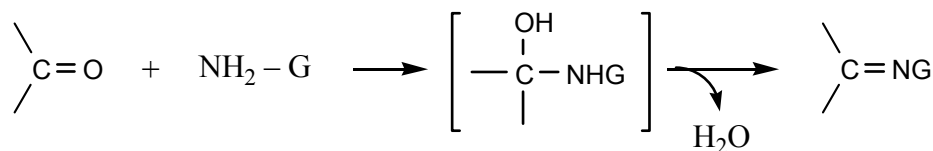


Nucleófilo: RMgX (RLi , etc.), carbânions vários ($\text{RC} \equiv \text{C}^-$, enolatos, etc.), HCN , NaHSO_3 , H^- (redução com hidretos metálicos).

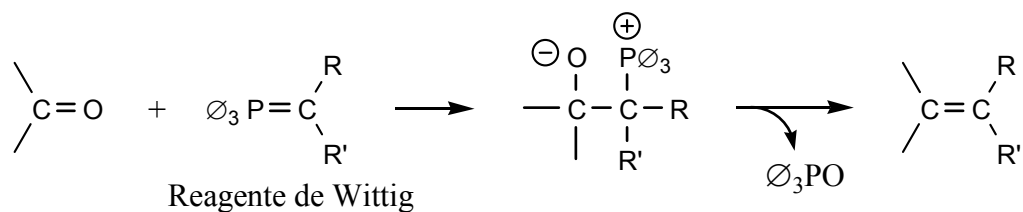
b) Adição dupla (adição + substituição)



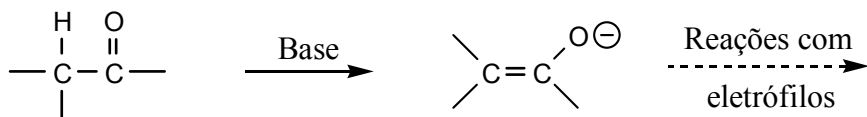
c) Adição seguida de eliminação (de água ou similar)



$\text{G} = \text{OH}$ (hidroxilamina), NH_2 (hidrazina), etc.

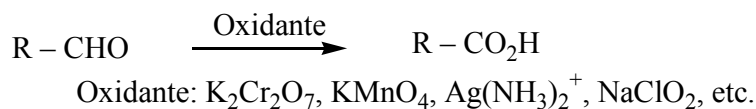


2. Formação de enolatos

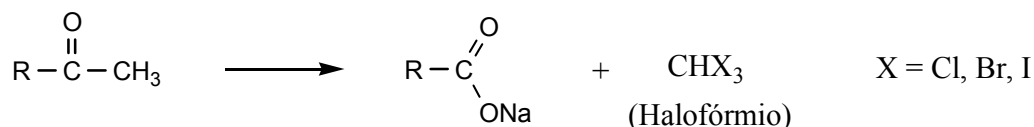


3. Oxidação

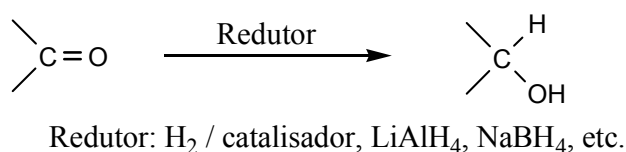
a) Aldeídos



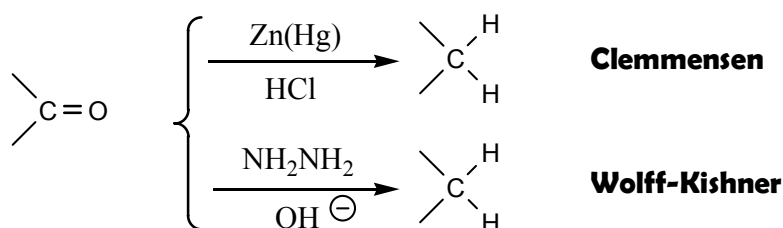
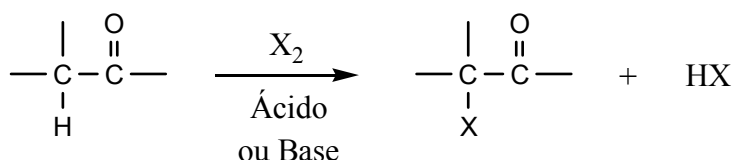
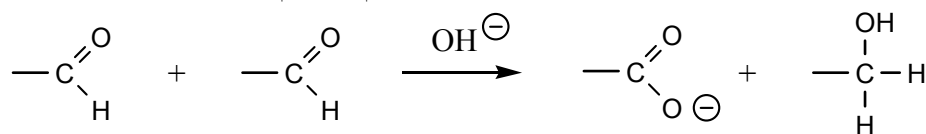
b) Metil - cetonas (Reação do halofórmio)

**4. Redução**

a) Redução a álcoois



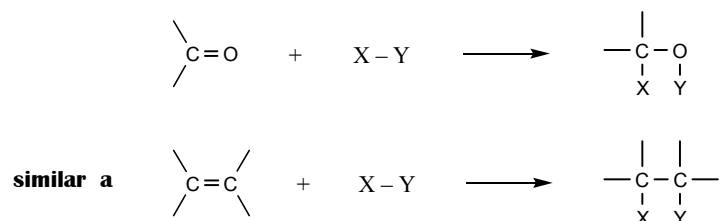
b) Redução a hidrocarbonetos

**5. Halogenação em α** **6. Reação de Cannizzaro (apenas para aldeídos sem hidrogênio α)****Esquema 2.8.20. Algumas reações de aldeídos e cetonas****Propriedades dos compostos carbonílicos**

Os compostos carbonílicos, aldeídos e cetonas, são extremamente úteis em síntese orgânica devido à versatilidade, ao grande número de diferentes reações em que podem participar, com possibilidades de formação de vários tipos de produtos.

O grupo funcional **carbonila**, responsável por essas propriedades, tem as seguintes características:

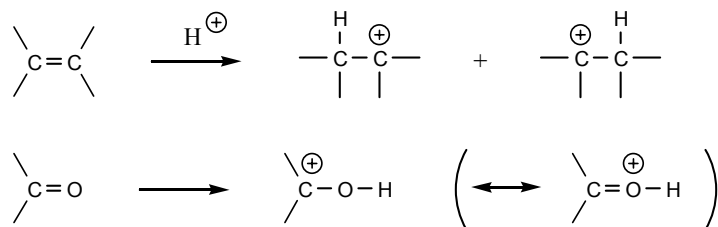
1. Contém uma **insaturação** (C = O), apresentando, portanto, tendência a sofrer reações de **adição**, como os alcenos.



Esquema 2.8.21. Comparação de adições a insaturações

2. Diferentemente dos alcenos, porém, no grupo carbonila a ligação π é **fortemente polarizada**, devido à considerável diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio. Isto tem várias conseqüências muito importantes:

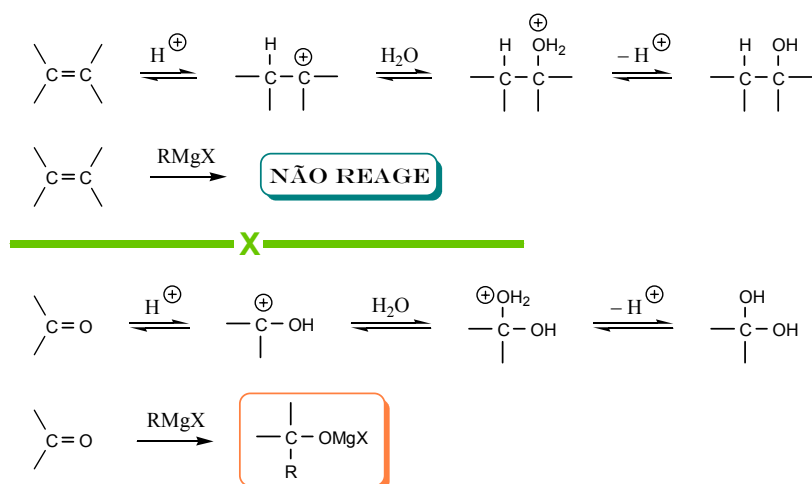
- a) **Dirige a adição de eletrófilos.**¹⁴¹ Quando estudamos os alcenos, vimos que a adição de H^+ pode ocorrer com o hidrogênio se ligando a um ou outro dos carbonos da dupla; pode ocorrer alguma **preferência** por um ou outro carbono dependendo da estrutura do restante da molécula. No grupo carbonila a situação é bem diferente: o oxigênio é **muito mais básico** do que o carbono; o H^+ , bem como muitos outros eletrófilos, liga-se exclusivamente ao oxigênio, e não ao carbono carbonílico.



Esquema 2.8.22. Orientação na adição de eletrófilos

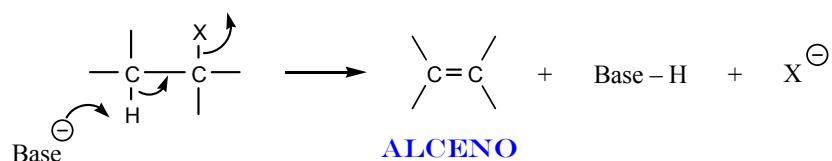
- b) **Permite a adição de nucleófilos.** Os alcenos normalmente não aceitam adição inicial de um nucleófilo; suas reações têm geralmente que ser iniciadas pela adição de um eletrófilo forte. Já o grupo carbonila pode tanto aceitar a adição inicial de um **eletrófilo** (ao **oxigênio** carbonílico) como de um **nucleófilo** (ao **carbono** carbonílico).

¹⁴¹ Quando H^+ se liga a oxigênio, seria talvez mais apropriado denominá-lo “ácido de Lewis”, reservando a expressão “eletrófilo” apenas para quando ele se liga a carbono. Estamos aqui afrouxando o rigor das definições porque pareceu-nos ser proveitoso para a eficácia didática.



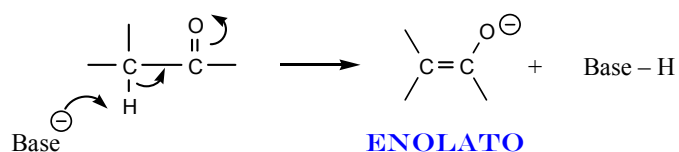
Esquema 2.8.23. Reações de eletrófilos e nucleófilos com compostos insaturados

- c) Possibilita a formação de enóis ou enolatos. Sob este aspecto os compostos carbonílicos são totalmente diferentes dos alcenos, assemelhando-se mais aos haletos de alquilo. Você está lembrado da acidez dos hidrogênios no carbono vizinho de um haleto de alquilo, consequência da polaridade da ligação C - X e do fato de um haleto (X⁻) ser um bom grupo-que-sai (um grupo pouco básico)?



Esquema 2.8.24. Acidez de hidrogênio ocasionada pela presença de um grupo halogênio

Compare a reação do esquema 2.8.24. com a do esquema 2.8.25. Não lhe parecem semelhantes?



Esquema 2.8.25. Acidez de hidrogênio ocasionada pela presença de um grupo carbonila

Mas, apesar da óbvia semelhança, existem diferenças muito importantes. Na primeira reação formam-se apenas produtos estáveis (alceno, base protonada, haleto de sódio ou potássio), enquanto que na segunda reação forma-se um enolato, que é muito reativo e precisa sofrer uma reação posterior para dar algum produto estável.

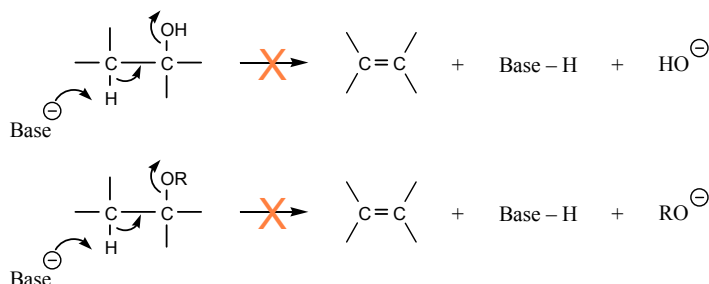
Observação: As peculiaridades dos vários sistemas de nomenclatura que foram inventados ao longo do tempo e que coexistem hoje como sistemas informais podem causar alguma dificuldade para a compreensão da comparação feita no item (c) acima. No sistema em que, partindo do grupo funcional, vamos identificando os carbonos pelas letras gregas α, β, γ,..., o carbono α nos haletos de alquilo é

diferente do carbono α nos compostos carbonílicos, porque o carbono carbonílico é considerado parte do grupo funcional e o carbono que sustenta o halogênio não o é.



Assim, no esquema 2.8.24, o hidrogênio que está sendo retirado pela base é o hidrogênio β , mas no esquema 2.8.25 é o hidrogênio α . Não se deixe enganar por essas estranhas particularidades. Examine bem os dois esquemas e você poderá facilmente perceber que os dois hidrogênios estão em posições absolutamente similares do ponto de vista que estamos examinando. O fato de um ser chamado α e outro β não tem nenhum significado relevante para a compreensão do fenômeno químico.

Problema 2.8.12. Pelo que foi dito no item (c), algum estudante poderia concluir que as reações abaixo devem ocorrer facilmente.

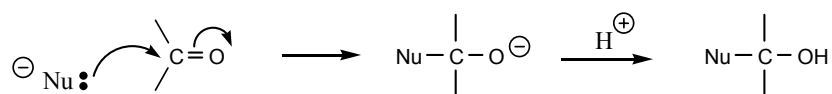


No entanto, nenhuma das duas ocorre. Explique onde foi que o tal estudante se equivocou.

Problema 2.8.13. Observe o esquema 2.8.23. A reação de hidratação da carbonila é muito semelhante à reação de hidratação do alceno (a principal diferença é a **orientação** absolutamente definida no caso da carbonila). No entanto os alcenos produzem produtos estáveis (álcoois) enquanto que os compostos carbonílicos produzem produtos geralmente muito instáveis (*gem*-dióis). Observando o esquema, explique por quê os *gem*-dióis são geralmente instáveis.

Adição de nucleófilos

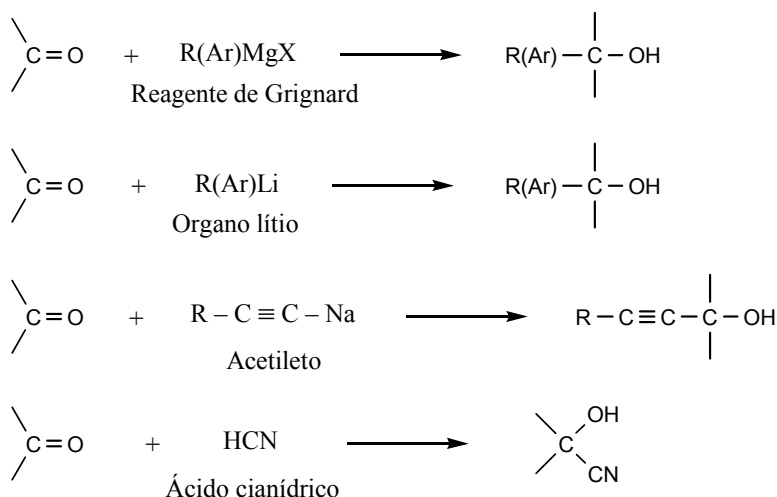
Devido à facilidade da polarização da ligação π C - O, a adição de nucleófilos ao carbono carbonílico é normalmente uma reação fácil, que ocorre sem maiores problemas.



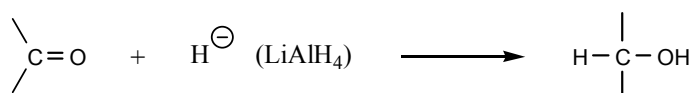
Esquema 2.8.26. Adição de nucleófilo à carbonila

Em muitos casos, porém, mesmo a adição ocorrendo facilmente, não há produto nesta reação porque o composto formado é instável e dá de volta os materiais de partida. A estabilidade do intermediário e do produto final é consequência da energia da ligação C - Nu, da eficiência de Nu^- como grupo-que-sai, etc.

Quando o átomo do nucleófilo que faz a ligação é um carbono, o produto é geralmente estável.

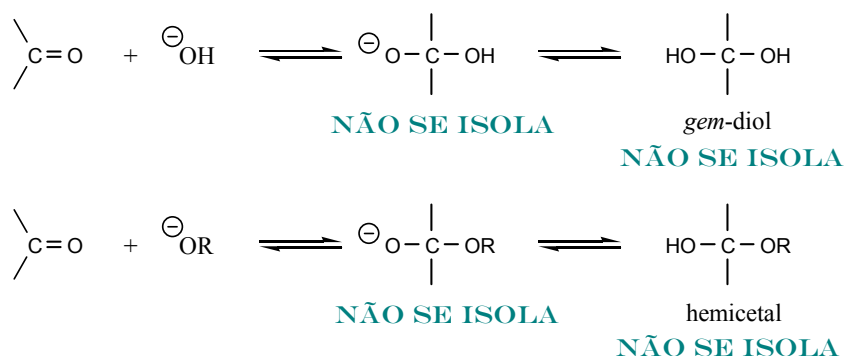
**Esquema 2.8.27. Adição de nucleófilo de carbono à carbonila**

Também são estáveis os álcoois que resultam da adição de hidreto (redução com hidretos metálicos).

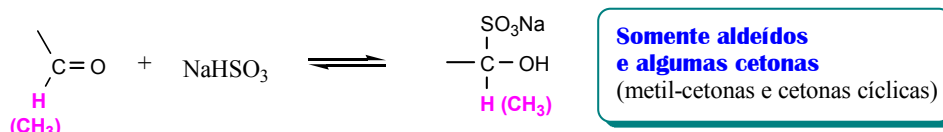
**Esquema 2.8.28. Adição de hidreto à carbonila**

Você já sabe que C^- e H^- são bases muito fortes e, por isso, são péssimos grupos-que-saem; portanto, nas reações acima, não deve constituir surpresa para você que não haja reversibilidade apreciável (exceto talvez no caso do CN^- , que não é tão básico assim; lembre-se, também, que as ligações $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ são muito fortes).

O que é um pouco surpreendente é que bases um pouco mais fracas, como HO^- e RO^- , apesar de serem maus grupos-que-saem na maioria das reações, aqui saem com muita facilidade (será que é por causa das energias envolvidas e pelos problemas de congestionamento estérico?) e nenhum produto dessas adições pode ser normalmente isolado, apesar de muitas evidências de que a adição do nucleófilo *ocorre* na realidade.

**Esquema 2.8.29. Produtos instáveis de adição de nucleófilo**

Uma reação curiosamente diferente das reações habituais em química orgânica é a reação de adição de bissulfito de sódio a compostos carbonílicos¹⁴² (aldeídos e algumas metil-cetonas^{143,144}).



Esquema 2.8.30. Formação de compostos de adição de bissulfito

O produto é um α -hidróxi-sulfonato de sódio, um composto iônico (é um sal de sódio) insolúvel em solventes orgânicos, mas solúvel em água. A reação é facilmente reversível, podendo-se recuperar o aldeído simplesmente tratando o produto com ácido diluído ou base fraca (até carbonato de sódio serve bem para esta finalidade): o ácido ou a base reagem com o bissulfito de sódio, deslocando o equilíbrio para a formação do aldeído. A propósito, para fazer o composto de adição é normalmente necessário usar uma solução muito concentrada (a 40 %) de bissulfito de sódio em água.

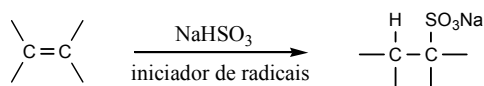
Esta reação é particularmente útil para purificar aldeídos. Se tivermos um aldeído contaminado com um pouco de álcoois, hidrocarbonetos, éteres, etc., podemos tratá-lo com solução concentrada de NaHSO₃; forma-se o composto de adição que é insolúvel nos solventes orgânicos e solúvel em água, permitindo a separação das impurezas que são solúveis nos solventes orgânicos e insolúveis em água. Depois, como a reação é facilmente reversível, podemos obter o aldeído de volta.

Ao agitar o aldeído com solução aquosa concentrada de NaHSO₃, em alguns casos o produto de adição se dissolve nesta solução, mas em outros casos ele cristaliza (porque a solução aquosa está muito concentrada e não consegue dissolver o produto). Se ocorrer esta cristalização, basta filtrar e lavar o sólido com solventes orgânicos para purificá-lo.

Adição de álcoois e tióis / adição + substituição

Os álcoois podem se adicionar a carbonilas formando hemicetais (ou hemiacetais), compostos que não podem ser facilmente isolados¹⁴⁵ porque são muito instáveis, sendo facilmente decompostos tanto por ácido como por base.

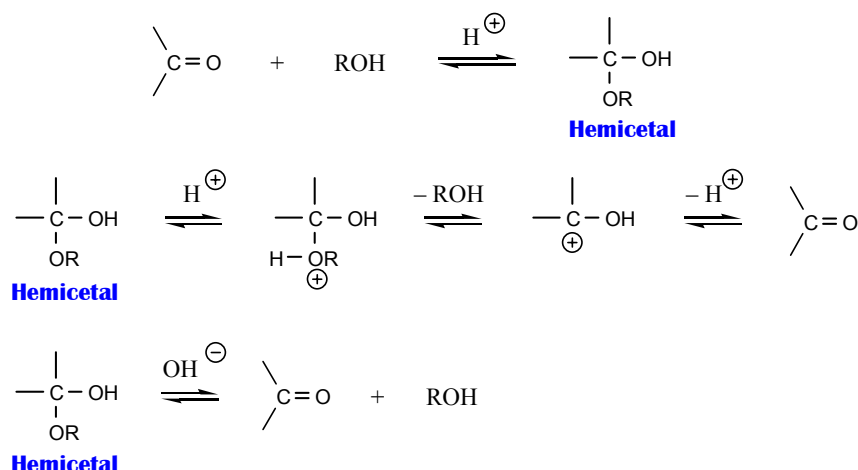
¹⁴² Uma reação parecida e raramente mencionada em textos de química orgânica básica é a adição de bissulfito de sódio a *olefinas*, na presença de iniciadores de radicais. Esta já não reverte tão facilmente como a reação das carbonilas.



¹⁴³ Algumas cetonas cíclicas também podem reagir. O fator principal aqui parece ser o congestionamento estérico.

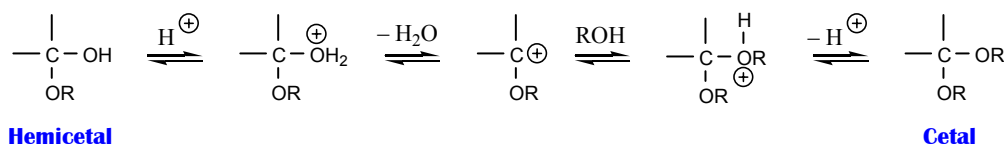
¹⁴⁴ Isocianatos também dão produtos de adição de bissulfito.

¹⁴⁵ Quando, no entanto, o grupo –OH e o grupo carbonila fazem parte da mesma molécula, permitindo a formação de um anel confortável de 5 ou 6 membros, o hemicetal é freqüentemente estável. A glicose comum, por exemplo, encontra-se cristalizada como um hemiacetal com um anel de 6 membros, conhecida como α -D-glicopirranose.

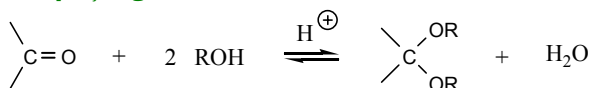
**Esquema 2.8.31. Formação e decomposição de hemicetais**

Problema 2.8.14. Proponha mecanismos detalhados para as reações do esquema 2.8.31.

No entanto, os hemicetais podem fazer também uma reação diferente. Considere a decomposição em meio ácido, que na verdade é exatamente o reverso da formação do hemiacetal em meio ácido: esta decomposição se inicia pela protonação (adição de H^+) do oxigênio do grupo OR, não é? Ora, pode também ocorrer, muito bem, protonação do grupo OH, que pode então sair como H_2O com facilidade (pois o carbocátion formado também é bem estável), e pode aí ocorrer adição de *outra molécula de álcool*, levando à formação de um **cetal** (ou acetal, se a carbonila inicial fosse de um aldeído).

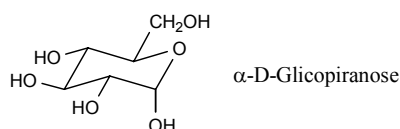


Equação global:

**Esquema 2.8.32. Formação de cetais (ou acetais)**

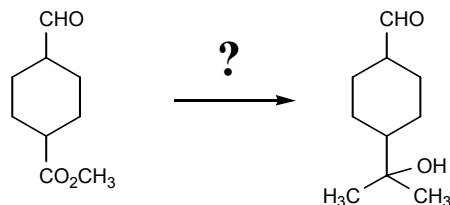
Examine atentamente o esquema 2.8.32. Pela equação global você percebe que é possível forçar o equilíbrio no sentido da formação do cetal *removendo-se a água do meio reacional*, pois sem água não é possível reverter a reação. Torna-se, assim, possível preparar e isolar **cetais**, diferentemente do que ocorre com hemicetais.

Uma outra característica que distingue os cetais dos hemicetais é que **os cetais são estáveis em meio básico**, pois não têm hidrogênio ácido (como os hemicetais) para que a base possa retirar e iniciar o processo de decomposição. Em **meio ácido**



aquoso, por outro lado, *os cetais se hidrolisam facilmente*, formando de volta o composto carbonílico e o álcool de que se formaram.

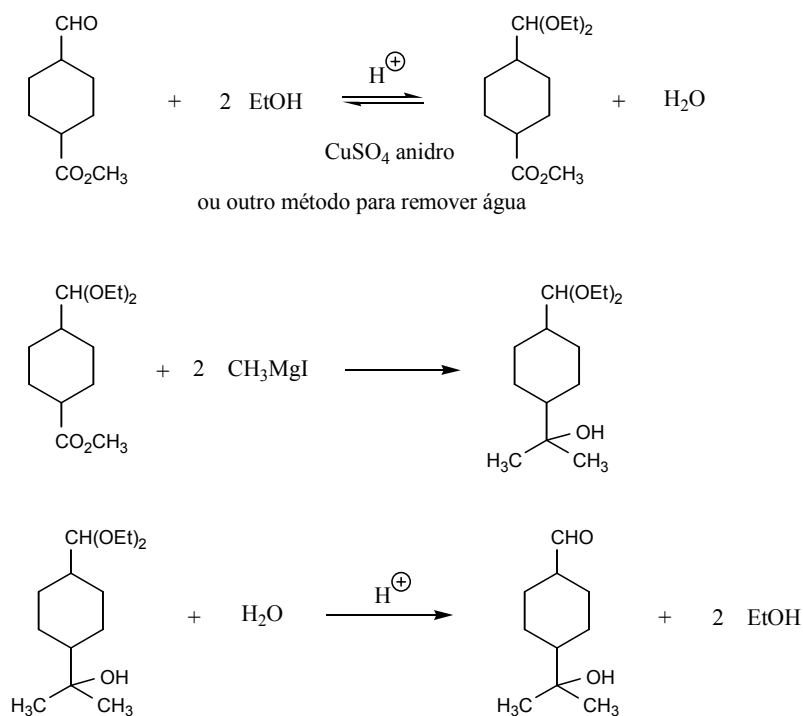
Isto torna os cetais particularmente úteis como uma forma de *proteger* o grupo carbonila. Imagine, por exemplo, que você quisesse fazer a transformação representada no esquema 2.8.33.



Esquema 2.8.33. Como fazer a transformação?

O grupo éster poderia ser transformado no álcool terciário indicado fazendo uma reação com o reagente de Grignard CH₃MgI. No entanto, não podemos fazer esta reação porque o reagente de Grignard reagiria também com o aldeído.

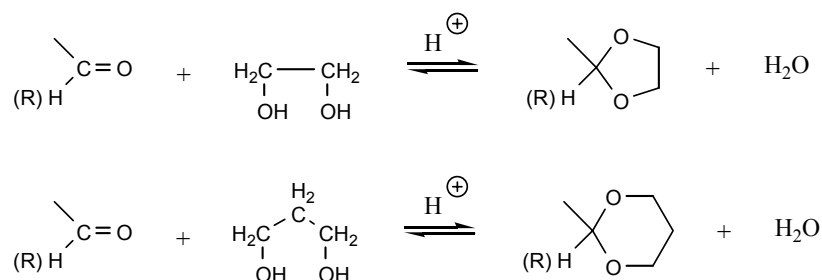
Podemos, porém, fazer um acetal do aldeído original (o éster não faz nada parecido, e não se modifica nessas condições). Este acetal é inerte ao reagente de Grignard (que é um reagente básico), e podemos assim fazer a transformação pretendida no éster sem problemas. Finalmente hidrolisamos o acetal para obter o aldeído de volta.



Esquema 2.8.34. Proteção de aldeído através de acetal

Um aspecto importante é que os acetais (provenientes de aldeídos) são normalmente *mais estáveis* (mais resistentes à hidrólise) do que os cetais (provenientes de cetonas). Você acha que essa diferença pode ser devida a fatores estéricos e à diferença de estabilidade dos carbocátions envolvidos na hidrólise? Reflita sobre isso.

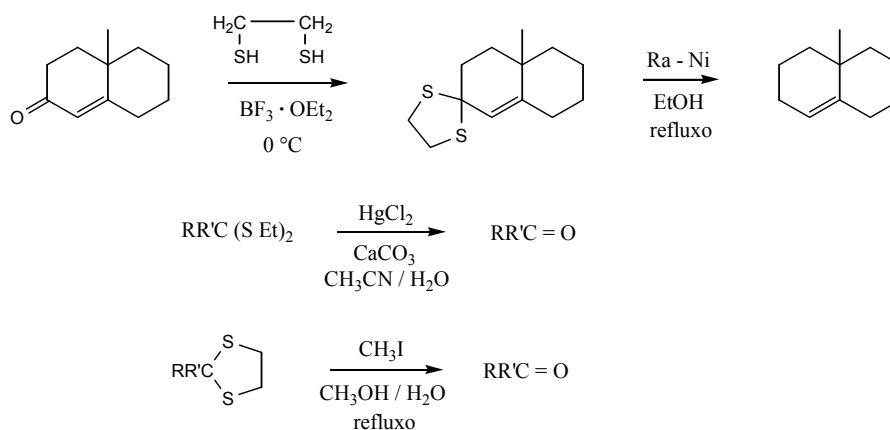
Podemos também fazer cetais e acetais cíclicos, usando 1,2- ou 1,3-dióis. Os cetais e acetais cíclicos são bem mais resistentes à hidrólise do que seus similares acíclicos.

**Esquema 2.8.35. Cetais e acetais cíclicos**

Problema 2.8.15. Por quê os cetais e acetais cíclicos são mais resistentes à hidrólise do que seus similares acíclicos? Sugestão: concentre sua atenção nas primeiras etapas da hidrólise: protonação e saída do primeiro grupo para entrada de água.

Reflita agora sobre a seguinte questão: por qual razão os químicos em geral preferem transformar aldeídos em acetais acíclicos e preferem transformar cetonas em cetais cíclicos?

Os tióis também podem fazer compostos análogos aos cetais e acetais, os tiocetais e tioacetais. Comparados com os cetais, os tiocetais são mais resistentes aos ácidos; tanto sua formação como a sua hidrólise envolvem procedimentos bem diferentes, o que os torna também úteis para aplicações específicas.

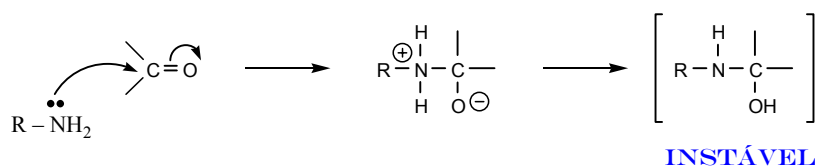
**Esquema 2.8.36. Alguns exemplos sobre tiocetais**

Observe bem que o primeiro exemplo do esquema 2.8.36 envolve uma *redução*, e o produto final *não* é a cetona de partida.

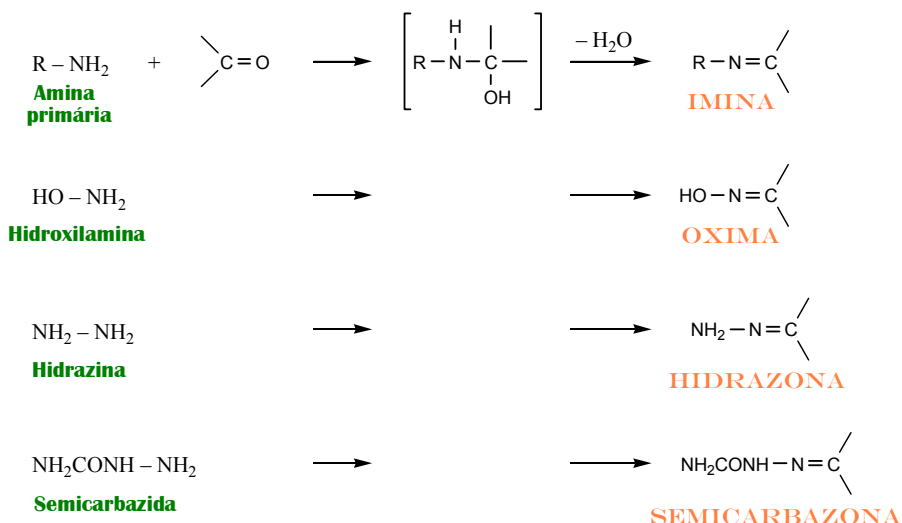
Adição seguida de eliminação

Nucleófilos de nitrogênio reagem facilmente com compostos carbonílicos, mas o resultado final depende da estrutura do nucleófilo. Vamos inicialmente considerar apenas os nucleófilos que contêm o grupo - **NH₂**: R - NH₂ (aminas primárias), HO - NH₂ (hidroxilamina), NH₂ - NH₂ (hidrazina), C₆H₅NH - NH₂ (fenil-hidrazina), NH₂CONH - NH₂ (semicarbazida), e outros.

O nitrogênio no grupo - NH₂ é sp³ e tem um par de elétrons não ligantes consideravelmente básico (mais do que os pares de elétrons do oxigênio dos álcoois): trata-se de um nucleófilo forte que ataca facilmente o carbono carbonílico, sofrendo em seguida fácil transposição de H⁺ para formar um produto de adição.

**Esquema 2.8.37. Adição de -NH₂ a uma carbonila**

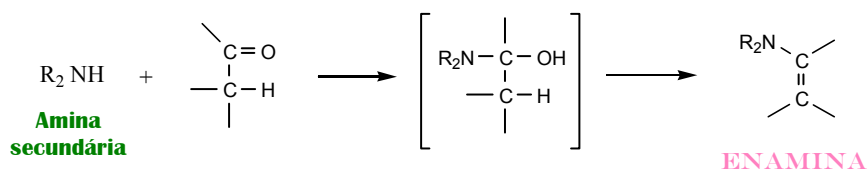
O produto de adição, no entanto, é instável e perde água para formar compostos insaturados: as estruturas dos produtos são todas muito semelhantes, mas o seu nome varia bastante conforme o grupo que estiver ligado ao nitrogênio.

**Esquema 2.8.38 Produtos finais de G – NH₂ com carbonilas**

Você já percebeu que para obter estes produtos é necessário que o nitrogênio tenha originalmente dois hidrogênios ligados a ele: um dos hidrogênios sofre transposição e o outro é eliminado formando água.

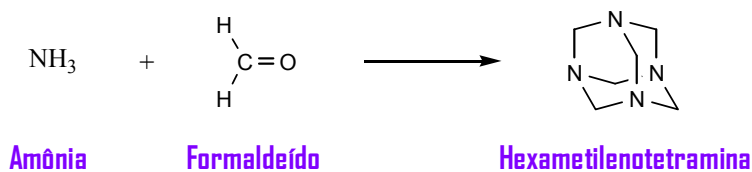
Aminas secundárias não podem, portanto, formar iminas; o que é que se forma então?

Se o composto carbonílico contiver hidrogênio no carbono vizinho à carbonila, o produto é uma **enamina**.

**Esquema 2.8.39. Formação de enaminas**

A esta altura você deve estar se perguntando se as aminas primárias não podem fazer enaminas, não? Afinal, é só uma questão de perder o hidrogênio que está no carbono, ao invés de perder o hidrogênio que está no nitrogênio (ou seja, é uma questão de **orientação** da eliminação semelhante à que vimos para os alcenos).

Os polímeros obtidos, freqüentemente, têm estrutura indefinida e não são úteis. Em alguns casos, porém, os polímeros podem ser compostos de grande utilidade.

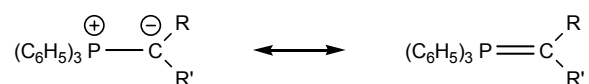


Esquema 2.8.43. Um polímero de muitos usos

Reagentes de Wittig



Os reagentes de Wittig¹⁴⁶ são os chamados *ilídios* (ou *ilidas*; em inglês, *ylides*) de fósforo. Ilídios são íons dipolares (têm uma carga positiva e outra negativa) que têm um **átomo de carbono negativo** (um “carbânion”) ligado a um heteroátomo positivo. O heteroátomo pode ser fósforo, enxofre ou nitrogênio¹⁴⁷.

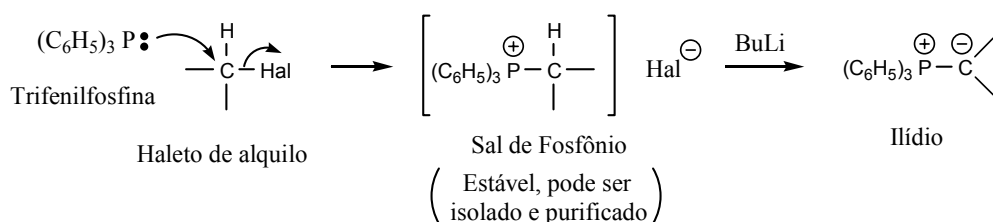


Ilídio de fósforo = Fosforana = Reagente de Wittig

Esquema 2.8.44. Reagente de Wittig

Os ilídios de fósforo são também chamados de fosforanas (ou fosforanos) e de “reagentes de Wittig”. São híbridos de ressonância de duas formas canônicas como mostrado no esquema 2.8.44.

A **preparação** mais comum dos reagentes de Wittig é feita em duas fases: primeiro reage-se trifenilfosfina com um haleto de alquilo, formando um *sal de fosfônio*; depois o sal de fosfônio é tratado com uma base forte para formar o ilídio.



Esquema 2.8.45. Preparação dos ilídios de fósforo

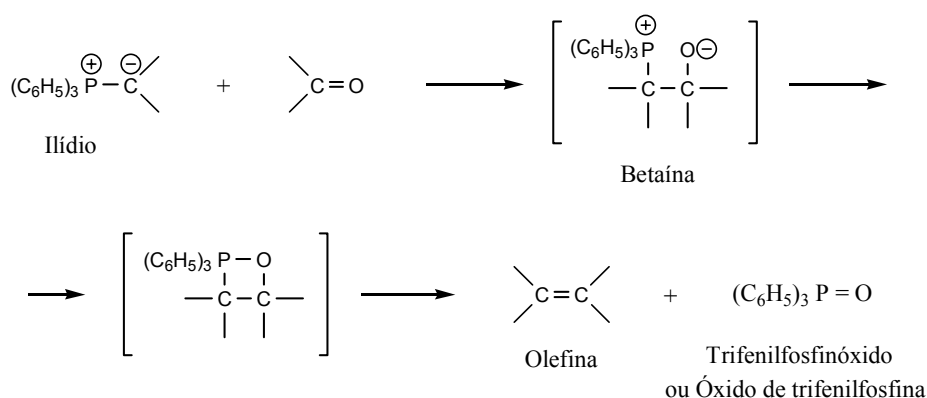
¹⁴⁶ Georg Wittig, 1897-1987, químico alemão, ganhou o prêmio Nobel em 1979 (compartilhado com Herbert C. Brown, da hidroboração). Wittig descobriu sua reação em 1949. Foi professor em várias universidades na Alemanha, incluindo Tübingen, Braunschweig, Freiburg, Heidelberg. O título de sua conferência para o prêmio Nobel indica uma certa inclinação para fazer trocadilhos: “From Diyls to Ylides to my Idyll”.

¹⁴⁷ Existem também ilídios de oxigênio, mas são muito menos estáveis e não nos interessam tanto.

Naturalmente você percebe que o haleto de alquila tem que ter pelo menos um hidrogênio no carbono onde está o halogênio.

Problema 2.8.16. Observe atentamente o esquema 2.8.45. Você acha que o ilídio poderia ser preparado reagindo diretamente trifenilfosfina com um carbeno?

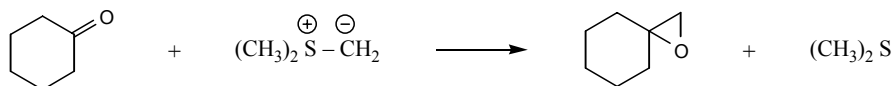
E como é que esses ílídios reagem com compostos carbonílicos? Naturalmente eles agem inicialmente como nucleófilos, o carbono negativo atacando o carbono eletrofílico da carbonila e formando o intermediário (simples produto de adição) mostrado no esquema a seguir. Este intermediário é um íon dipolar¹⁴⁸ que é às vezes chamado de **betaína**¹⁴⁹ por sua semelhança estrutural com essa substância. Apesar de toda essa preocupação em atribuir nomes, as betaínas são intermediários muito instáveis e de vida curta, pois sofrem rapidamente transformações posteriores que dão origem às olefinas.



Esquema 2.8.46. Reação de Wittig

Compare esta reação com a reação das aminas primárias e outros derivados da amônia. Trata-se de adição seguida de eliminação, com a diferença de que na reação de Wittig não se elimina água, mas sim trifenilfosfinóxido.

Problema 2.8.17. Ilídios de enxofre como $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+ - \text{CH}_2^-$ também reagem com compostos carbonílicos, mas os produtos são *epóxidos*, e não olefinas.



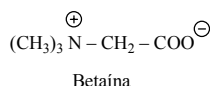
Baseando-se no esquema 2.8.46, proponha um mecanismo para esta reação. Proponha algumas razões para justificar a diferença de comportamento das betaínas nos dois casos.

Oxidação

Como já vimos anteriormente, os aldeídos podem ser facilmente oxidados a ácidos carboxílicos. Existe uma grande variedade de reagentes capazes de fazer este tipo

¹⁴⁸ Íons dipolares são muitas vezes referidos na literatura química por uma palavra alemã, “Zwitterion” (a pronúncia correta desta palavra não é, como temos tendência a usar, “zuitérion”, mas sim “tsvítér-íon”) (a tradução de Zwitter oferecida por um dicionário é “híbrido, hermafrodito”).

¹⁴⁹ **Betaina** (em inglês, *betaine*) é o nome de uma substância química existente na beterraba (*Beta vulgaris*) e em outros sucos vegetais, formada por metilação da glicina.

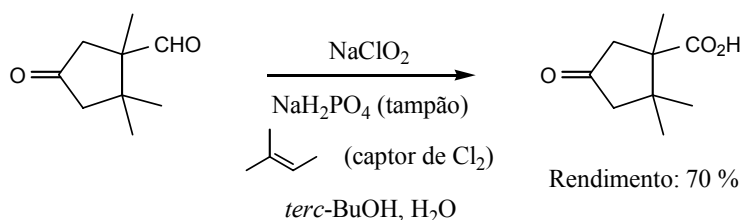


de oxidação, entre eles o dicromato de potássio em meio ácido (ou CrO_3 em meio ácido), permanganato de potássio, etc. Um reagente um pouco menos comum é o complexo diamin-prata $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, que forma prata metálica ao oxidar aldeídos; a prata formada se deposita nas paredes de vidro do recipiente, formando um espelho. É uma reação deste tipo que é usada na fabricação de espelhos de prata; quando usada para identificação de aldeídos, o reagente se chama **reagente de Tollens**.

Problema 2.8.18. Escreva a equação química completamente balanceada da oxidação de aldeídos por íons de prata. Se não conseguir, procure a informação na literatura.

Há também oxidação por íons complexos de cobre, usada para identificação.

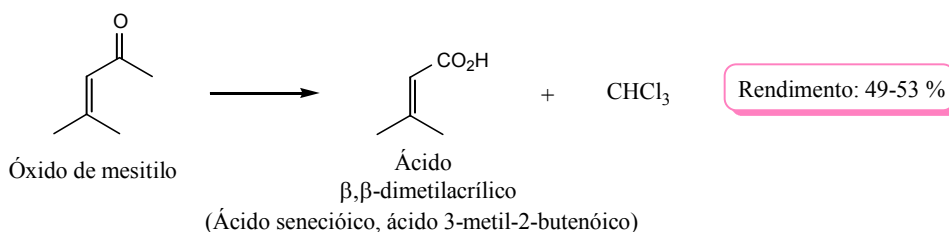
Um oxidante muito útil para esta finalidade é o clorito de sódio, capaz de oxidar mesmo aldeídos estericamente congestionados, que não são facilmente oxidados pelo reagente de Jones (CrO_3 em $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$).



Esquema 2.8.47. Oxidação com clorito de sódio

As cetonas são inertes à maioria das condições usadas para oxidar aldeídos (veja o exemplo do esquema 2.8.47). Metil-cetonas, no entanto, podem sofrer oxidação degradativa quando tratadas com hipohalitos (NaOX). Esta reação é conhecida como **reação do halofórmio** porque um dos produtos formados é um halofórmio (clorofórmio, bromofórmio ou iodofórmio, conforme o hipohalito que foi utilizado).

No passado, esta reação foi útil como método para identificar metil-cetonas: usava-se hipiodito, e o iodofórmio formado era facilmente identificado como um sólido amarelo com ponto de fusão bem conhecido. Atualmente seu interesse é mais preparativo; o ácido β,β -dimetilacrilico, por exemplo, pode ser convenientemente preparado como mostrado no esquema 2.8.48 (*Organic Syntheses Coll. Vol. 3*).



Esquema 2.8.48. Preparação de ácido β,β -dimetilacrilico

Problema 2.8.19. A reação mostrada no esquema 2.8.48 sugere que o ácido β,β -dimetilacrilico pode ser preparado utilizando **acetona** (CH_3COCH_3) como único substrato orgânico. Você seria capaz de mostrar como é possível transformar acetona neste produto?

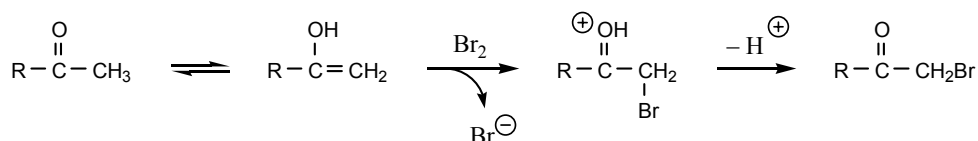
O mecanismo desta reação do halofórmio é um pouco difícil de imaginar, mas é fácil de compreender. Os hipohalitos são sais não muito estáveis; em geral são preparados antes de usar reagindo halogênio com uma base a frio (reação a quente tende

a formar mais cloratos, bromatos, iodatos) ou são comercializados como soluções aquosas relativamente diluídas, ou na forma de sais duplos como o cloreto-hipoclorito de cálcio, etc. Para esta reação, é importante que você compreenda que o hipo-halito equivale a uma mistura de halogênio e base.



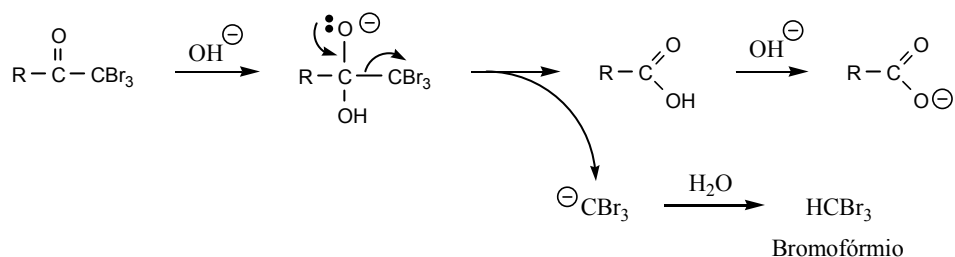
Esquema 2.8.49. Preparação de hipobromito de sódio

A reação do halofórmio começa por uma halogenação em α da metilcetona. Veremos mais detalhes mais adiante, mas esta é uma adição de halogênio (Hal^+) à forma enólica da cetona, equivalente no global a uma substituição de um hidrogênio α por halogênio.



Esquema 2.8.50. Halogenação em α de cetona

Com uma metil-cetona nas condições desta reação, a halogenação em α se repete até que os três hidrogênios do grupo metilo tenham sido substituídos. Aí o grupo $(\text{Hal})_3\text{C}^-$, que é um grupo-que-sai de eficiência razoável, pode abandonar a molécula quando estimulado pela adição de HO^- .



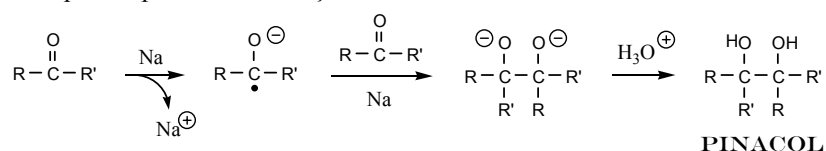
Esquema 2.8.51. Mecanismo da reação do halofórmio

Problema 2.8.20. Você acha que algum aldeído pode sofrer a reação do halofórmio?

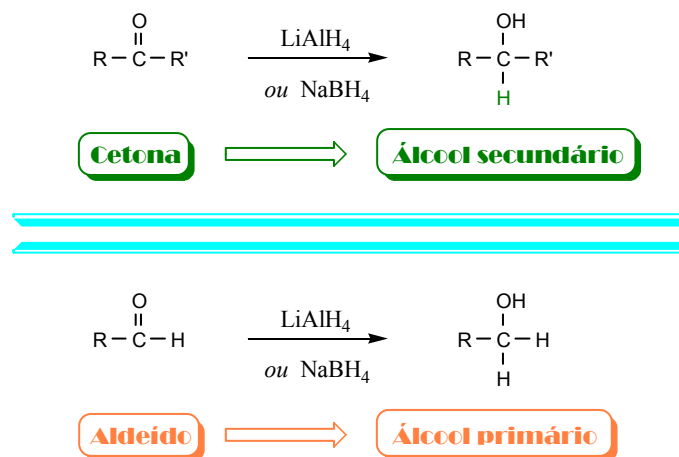
Redução

Já vimos um pouco da redução de compostos carbonílicos quando estudamos a preparação dos álcoois. Há muitos reagentes redutores diferentes. No passado eram comuns reduções com uma combinação de metais e ácidos ($\text{Na} + \text{ROH}^{150}$, $\text{Zn} + \text{HCl}$, $\text{Sn} + \text{HCl}$, etc.); pensava-se antigamente que a redução seria feita pelo

¹⁵⁰ Reduções de aldeídos e cetonas com *amalgama* de sódio resultam em **pinacóis**, envolvendo um mecanismo que pode parecer-lhe estranho à primeira vista, mas ao qual você deve se habituar, porque tem grande importância para explicar outras reações:



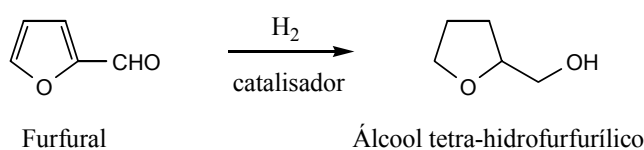
“hidrogênio nascente”, que seria hidrogênio atômico $[H \cdot]$ recém-formado e antes que reagisse com outro átomo de hidrogênio para formar H_2 . Mais tarde foram descobertas várias indicações de que a redução se processaria, na realidade, por transferência de elétrons do metal para o substrato orgânico, que depois capturaria H^+ . Seja como for, algumas dessas reduções ainda são utilizadas para casos especiais, mas a grande maioria das reduções de compostos carbonílicos para formar álcoois é feita hoje através do uso de hidretos metálicos, principalmente $LiAlH_4$ e $NaBH_4$.



Esquema 2.8.52. Redução de compostos carbonílicos com hidretos

Problema 2.8.21. Como é o mecanismo dessas reduções com hidretos?

No entanto, não apenas com hidretos pode um químico fazer tudo o que quiser. Para ter versatilidade, é preciso recorrer a outros métodos. Considerações sobre a estereoquímica do produto podem levar um químico a preferir reduzir uma cetona com hidrogênio e catalisador. Ou então, imagine que você quisesse fazer a transformação mostrada no esquema 2.8.53: você teria que usar H_2 / catalisador de qualquer maneira para reduzir as duplas $C = C$, então não teria muito sentido usar hidretos para reduzir a carbonila.¹⁵¹



Esquema 2.8.53. Redução simultânea de duas funções

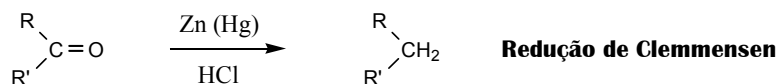
Redução a hidrocarbonetos

Há dois métodos mais importantes para reduzir aldeídos e cetonas a hidrocarbonetos, conhecidos como redução de Clemmensen e redução de Wolff-Kishner. Na redução de Clemmensen, utilizamos amálgama de zinco e ácido (descrita por Clemmensen em 1913); na redução de Wolff-Kishner usamos hidrazina em meio

¹⁵¹ O método resumido no esquema 2.8.53 é o método industrial mais usado para a preparação de álcool tetra-hidrofurfurílico, que é um produto de muitas aplicações. O furfural é comumente preparado a partir de certos sub-produtos da agricultura (sabugo de milho é um bom material de partida para preparar furfural).

fortemente básico (descoberta independentemente por Kishner em 1911 e por Wolff em 1912).

O mecanismo da redução de Clemmensen não é bem conhecido; não deve passar pelo álcool, porque a maioria dos álcoois não sofre redução nessas condições. Parece haver algum tipo de transferência de elétron do metal para o composto carbonílico, porque é comum a formação de pinacóis como produtos secundários.

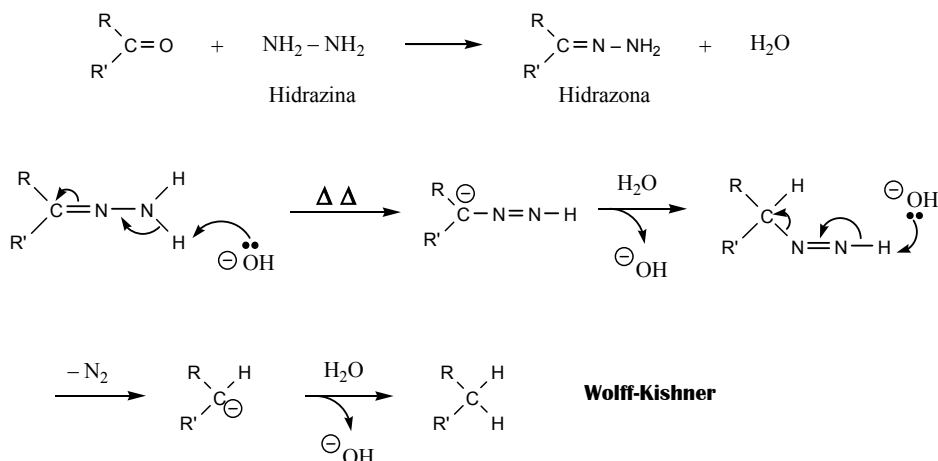


Esquema 2.8.54. Redução com amálgama de zinco e ácido

A redução de Wolff-Kishner envolve a formação de uma hidrazona, que é decomposta por base (OH^-). Quando se usa dietilenoglicol como solvente, às vezes se chama de *modificação de Huang-Minlon* da reação de Wolff-Kishner.

A hidrazona intermediária é às vezes separada e purificada, outras vezes não. Como base pode-se usar hidróxido de potássio, etóxido de sódio, etc.

Pensa-se que o mecanismo é algo do tipo sugerido no esquema 2.8.55.



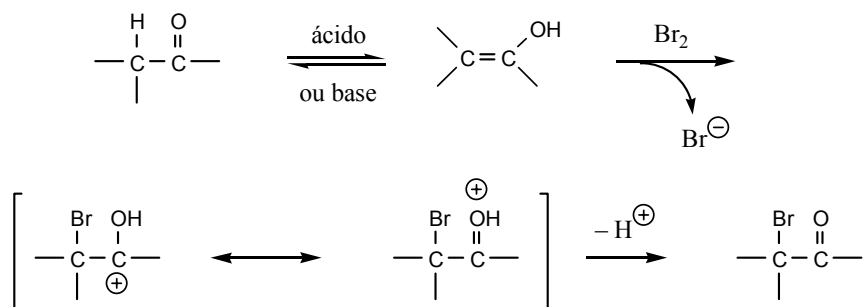
Esquema 2.8.55. Redução de Wolff-Kishner

Observe que um dos produtos dessa reação é nitrogênio gasoso.

Apesar de dar ótimos resultados em muitos casos, esta reação exige forte aquecimento e/ou tratamento com bases muito fortes, em condições a que nem todos os compostos orgânicos são resistentes.

Halogenação em α

Aldeídos e cetonas podem ser halogenados na posição α , como já vimos anteriormente. A reação ocorre, na realidade, com a forma enólica do composto carbonílico; é necessário que haja um pouco de ácido ou de base, justamente para aumentar a velocidade de conversão do composto carbonílico em sua forma enólica.

Esquema 2.8.56. Halogenação em α

Como você pode ver pelo esquema 2.8.56, a própria reação produz ácido (HBr), de forma que só precisamos de muito pouco ácido para iniciá-la; por outro lado, se formos usar base, é preciso usar pelo menos um equivalente.

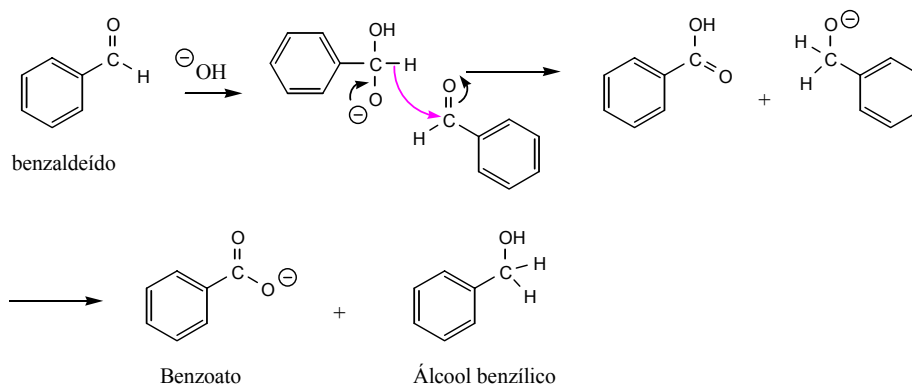
Reação de Cannizzaro



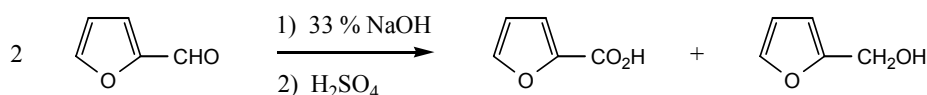
Esta reação, descoberta por Cannizzaro¹⁵² em 1853, é um pouco desconcertante: aldeídos que não tenham hidrogênios em α , ao serem tratados com hidróxido de sódio, desproporcionam-se: metade do aldeído se reduz a álcool enquanto que a outra metade se oxida a ácido carboxílico. O mecanismo envolve uma surpreendente *transferência de hidreto* (é surpreendente porque é muito incomum) de uma molécula orgânica para outra.

Na forma apresentada no esquema 2.8.57 a reação teria interesse preparativo relativamente pequeno, pois apenas metade do material se transforma em determinado produto. Tem, no entanto, grande importância: conhecendo esta reação, você já sabe que deve evitar submeter aldeídos que não tenham hidrogênio em α a condições básicas.

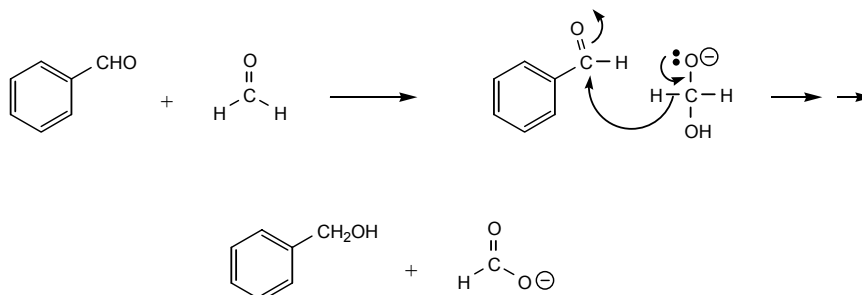
¹⁵² Stanislao Cannizzaro, 1826-1910, químico italiano. Foi professor em Alexandria, Gênova, Palermo e Roma. Foi ardoroso defensor da hipótese de Avogadro.

**Esquema 2.8.57. Reação de Cannizzaro**

Em muitos casos, principalmente na indústria, pode acontecer de os dois produtos que se formam terem interesse, circunstância em que a reação de Cannizzaro assume grande importância, devido à sua simplicidade e baixo custo. A preparação do esquema 2.8.58, por exemplo, está descrita em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1*, o que demonstra que tem seu valor preparativo.

**Esquema 2.8.58. Preparação utilizando a reação de Cannizzaro**

Pode-se também recorrer ao uso de formaldeído, que cede hidretos com facilidade maior do que outros aldeídos, para *reduzir* esses outros aldeídos, enquanto o formaldeído é oxidado a ácido. Esta é chamada de *reação de Cannizzaro cruzada*.

**Esquema 2.8.59. Reação de Cannizzaro cruzada**

Para estas reações, é importante que o aldeído *não tenha hidrogênios em α* : se tiver, a formação do enolato e a condensação aldólica ocorrem mais rapidamente, e não temos os produtos de desproporcionamento.

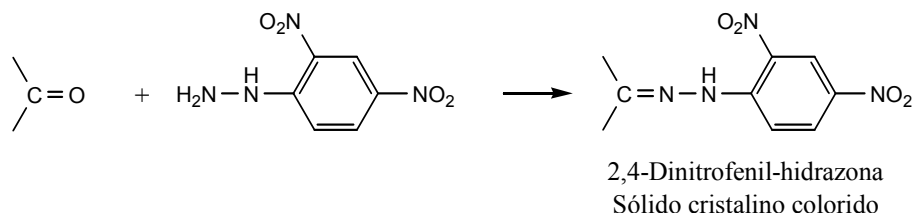
Análise dos Aldeídos e Cetonas

*

1. Reação com Br₂ em CCl₄

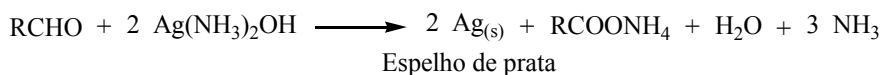
Aldeídos e cetonas descoram a solução de bromo em CCl₄ (mais lentamente do que os alkenos), com formação de HBr.

2. Reação com 2,4-dinitrofenil-hidrazina



3. Testes para aldeídos: oxidações

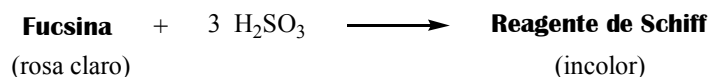
a) Reagente de Tollens



b) Reagente de Benedict



4. Teste para aldeído: reagente de Schiff



Esquema 2.8.60. Análise dos aldeídos e cetonas

Existem muitos testes para compostos carbonílicos, e você deve compreender que estamos apresentando aqui somente alguns exemplos.

O descolorimento *lento* da solução de bromo em CCl₄ é uma boa indicação da presença de um composto carbonílico; como se forma HBr (insolúvel em CCl₄), você pode obter uma confirmação a mais exalando seu hálito no interior do tubo de ensaio: a presença de HCl gasoso na atmosfera do interior do tubo freqüentemente forma assim uma névoa com a umidade do hálito, névoa que é visível em circunstâncias favoráveis.

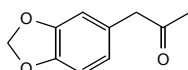
Os testes mais seguros são aqueles feitos com 2,4-dinitrofenil-hidrazina. A hidrazona é sólida e relativamente insolúvel no meio utilizado, formando belos cristais coloridos (vermelho, alaranjado, geralmente).

Para distinguir aldeídos de cetonas podemos fazer um dos testes de oxidação, ou o teste com o reagente de Schiff, que é muito sensível. Pesquise na literatura a fórmula do reagente de Schiff.

Pode-se ainda executar um teste para metil-cetonas fazendo a reação do iodoformio.

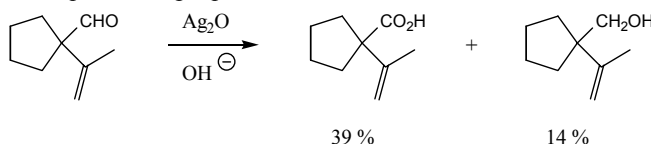
Problemas

1. Um químico estava desenvolvendo no laboratório um método para preparar o composto abaixo, método que se destinava a ser aplicado posteriormente para produção em escala industrial.

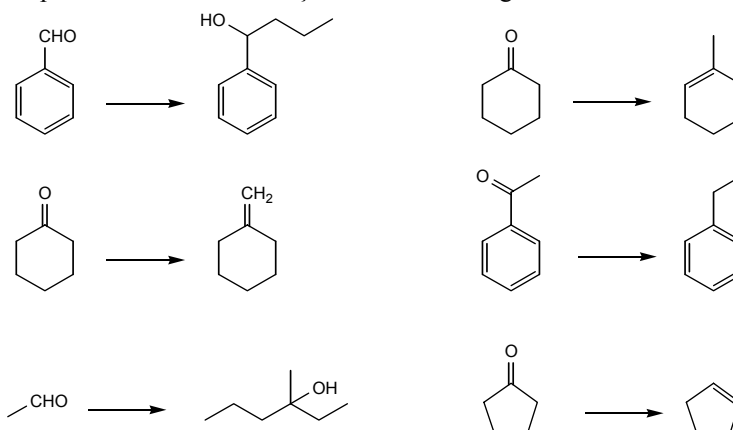


O químico verificou que o produto podia ser preparado de forma conveniente, e que o produto bruto obtido podia ser purificado por destilação sob pressão reduzida. Destilação sob pressão reduzida, no entanto, é um processo caro e inconveniente para aplicação em escala industrial. Que processo você experimentaria para purificar o produto acima?

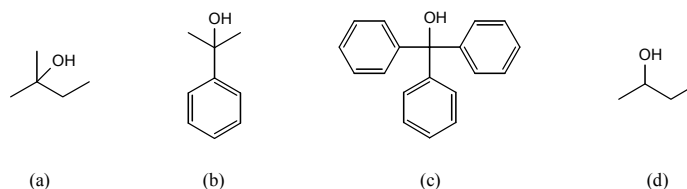
2. Ao tentar oxidar um aldeído a ácido carboxílico por tratamento com óxido de prata em meio básico, um químico estava obtendo rendimentos anormalmente baixos de ácido (39 %). Investigando melhor o produto, o químico verificou que, junto com o ácido carboxílico, havia se formado cerca de 14 % do álcool como mostrado no esquema. Explique esses resultados.



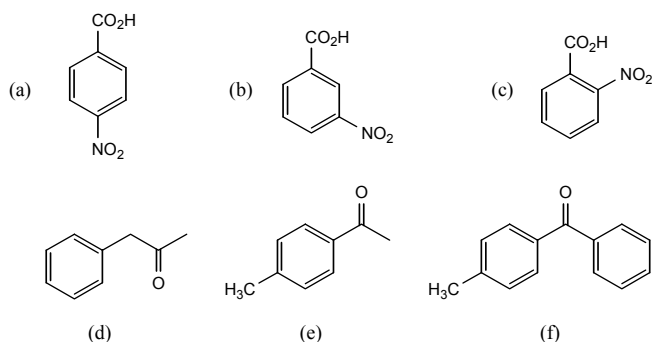
3. Proponha métodos para fazer as transformações indicadas a seguir.



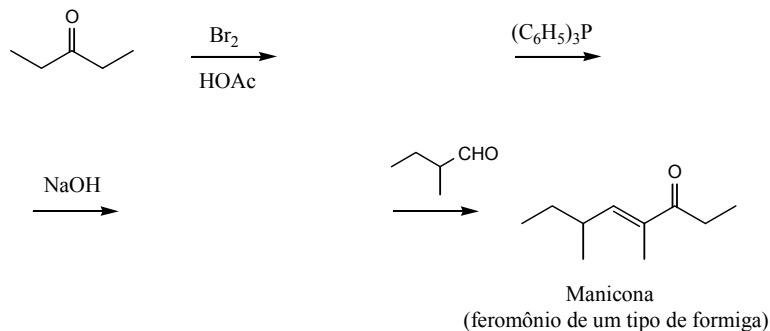
4. Indique pelo menos duas maneiras diferentes de preparar cada um dos compostos a seguir pela síntese de Grignard. *Observação: neste tipo de questão, desconsidere as diferenças entre os halogênios (isto é, usar CH_3MgI ou CH_3MgBr deve ser considerada a mesma maneira, e não duas maneiras diferentes).*



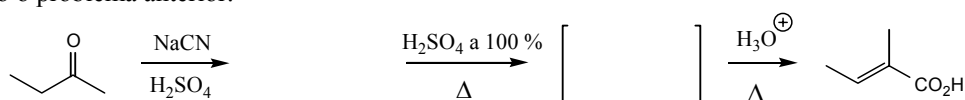
5. Utilizando também conhecimentos relativos a capítulos anteriores, proponha métodos para transformar **tolueno** nos compostos abaixo.



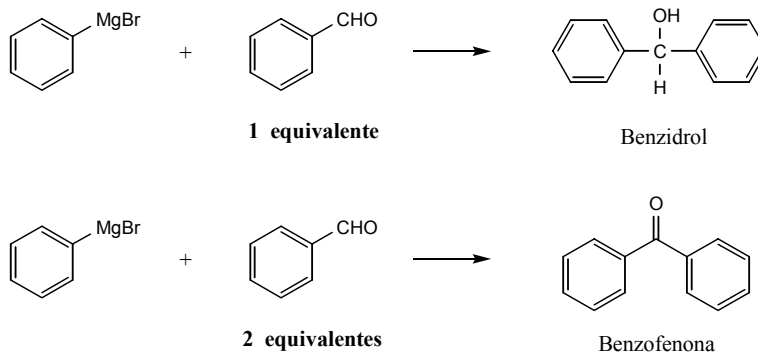
6. Complete o esquema, escrevendo as fórmulas que faltam.



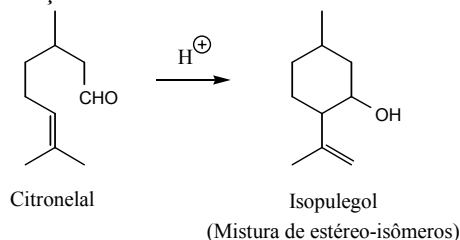
7. Como o problema anterior.



8. Explique os resultados esquematizados a seguir.

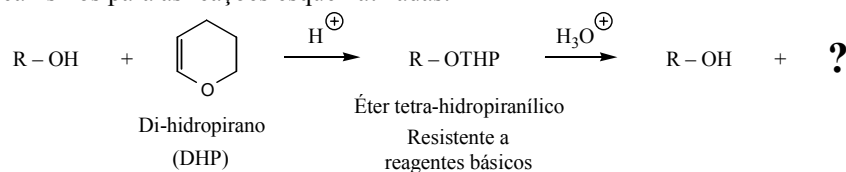


9. Sugira um mecanismo para a reação:

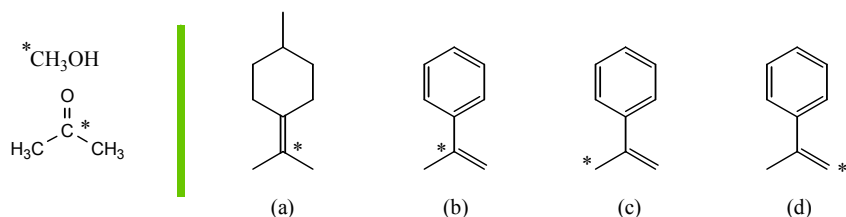


10. Di-hidropirano é um líquido que reage facilmente com álcoois, na presença de pequena quantidade de ácido, para formar um produto de adição. Este produto pode ser considerado como o “álcool protegido”: tem a estrutura de um acetal e é resistente a bases, mas hidrolisa-se facilmente na presença de ácidos fornecendo o álcool de volta junto com um composto acíclico que pode ser considerado um derivado do di-hidropirano. O produto de adição recebe a denominação genérica de “éter tetra-hidropiranílico”, e é abreviado em fórmulas como R – OTHP.

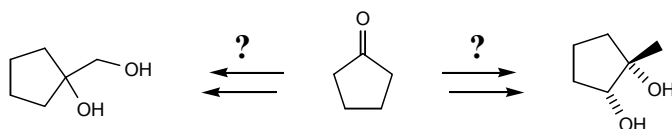
Proponha uma estrutura para o éter tetra-hidropiranílico e para o produto acíclico da hidrólise; proponha mecanismos para as reações esquematizadas:



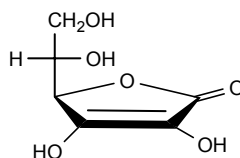
11. Chamamos de compostos “marcados” aqueles que contêm determinados átomos isótopos em determinadas posições da molécula. Eles são úteis para estudos de mecanismos de reações, para estudos de espectroscopia, para elucidar reações que ocorrem em organismos vivos, etc. Dispondo das substâncias marcadas à esquerda (o asterisco indica que o átomo de carbono é ^{13}C), que são comercialmente acessíveis, proponha sínteses para os compostos à direita. Use qualquer composto orgânico ou inorgânico que precisar.



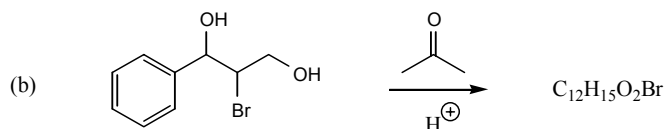
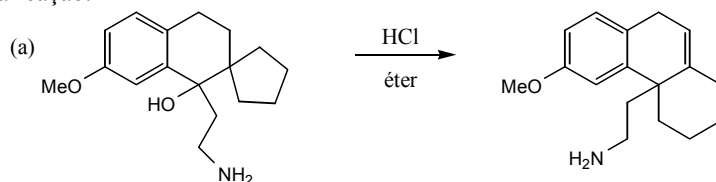
12. Proponha, como um projeto de pesquisa simples, uma sequência de reações que seja apropriada para converter ciclopentanona em cada um dos glicóis a seguir.



13. O ácido ascórbico, ou vitamina C, tem a estrutura representada a seguir. Você acha que o ácido ascórbico pode ter formas tautoméricas?



14. As reações representadas abaixo são etapas de sínteses de medicamentos (“butorphanol”, analgésico, e cloranfenicol, antibiótico). Proponha um mecanismo para a primeira reação, e uma fórmula para o produto da segunda reação.



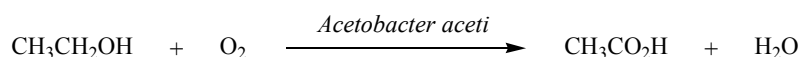
Capítulo 2.9

Ácidos Carboxílicos e Derivados

Comparados com os demais compostos orgânicos, os ácidos carboxílicos (ou seja, os compostos que contêm o grupo *carboxila*, - CO₂H) são ácidos consideravelmente mais fortes. A acidez dos ácidos carboxílicos (pK_a entre 2 e 5, mais ou menos) é bem maior do que a dos fenóis ($pK_a \approx 8-11$), dos álcoois ($pK_a \approx 16-20$), e é comparável ou até superior à acidez de ácidos inorgânicos fracos como HF ($pK_a = 3,25$), H₂S ($pK_{a1} = 7,05$), etc. Mas é consideravelmente menor do que a acidez dos ácidos inorgânicos fortes, como HCl ($pK_a = -8,0$), H₂SO₄ ($pK_{a1} = -3,0$), HNO₃ ($pK_a = -1,3$), que têm valores de pK_a negativos.

Ao comparar valores de pK_a é importante lembrar sempre que estamos falando de logaritmos decimais; cada unidade de pK_a corresponde a uma unidade no expoente de 10 (para o valor de K_a). Ou seja, a diferença entre $pK_a = -2$ e $pK_a = -3$ corresponde à diferença entre $K_a = 10^{+2} = 100$ e $K_a = 10^{+3} = 1000$.

O ácido carboxílico conhecido há mais tempo é o ácido acético. O vinagre¹⁵³ forma-se pela fermentação¹⁵⁴ de várias bebidas alcoólicas. Qualquer bebida alcoólica contendo 7 % ou menos de álcool, se exposta ao ar, “azedada” com surpreendente facilidade. O processo consiste na ação de certas bactérias, principalmente do gênero *Acetobacter*,¹⁵⁵ normalmente já presentes em frutos, sucos, vinhos (que não tenham sido pasteurizados ou tratados com antibióticos, sulfitos, etc.), sobre o etanol contido na bebida; o processo **requer oxigênio**, por isso a necessidade de exposição ao ar.



Esquema 2.9.1. Reação global da produção de vinagre

O vinagre é tão antigo quanto a civilização humana, e já na Grécia antiga Teofrastos (371 a 287 A. C.) descreveu a ação do vinagre sobre certos metais para

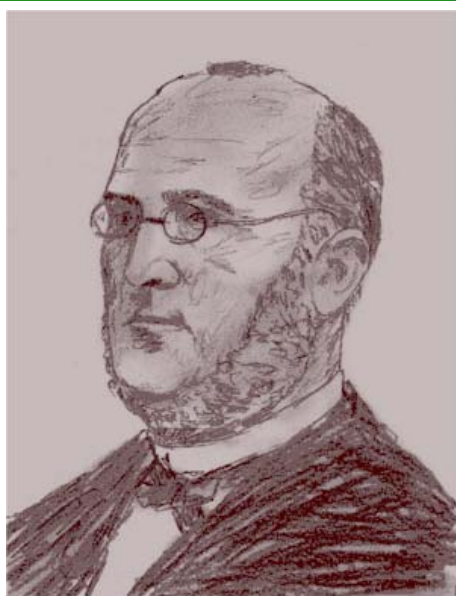
¹⁵³ Palavra composta pela junção de palavras em francês (ou línguas relacionadas) que significam *vinho azedo*.

¹⁵⁴ Alguns autores associam o termo “fermentação” a processos biológicos que ocorrem na ausência de oxigênio; neste sentido, a transformação de etanol em ácido acético não seria uma fermentação, pois esta transformação exige oxigênio.

¹⁵⁵ Outros nomes, como *Mycoderma*, *Ulvina*, etc., na verdade são sinônimos de *Acetobacter*, e referem-se ao mesmo gênero. A espécie mais utilizada para fazer vinagre é *Acetobacter aceti* (o mesmo que *Mycoderma aceti*).

produzir pigmentos úteis para fins artísticos. Os romanos antigos ferviam vinagre em vasilhas de chumbo para produzir um xarope doce¹⁵⁶; sem perceber que estavam se envenenando, ingeriam consideráveis quantidades desse xarope chamado *sapa*.

O ácido acético *glacial* (sem água)¹⁵⁷ foi preparado já pelos alquimistas como Libavius (século 16), mas é interessante observar que essas primeiras preparações *não foram feitas diretamente a partir do vinagre*, mas sim por destilação a seco dos acetatos de chumbo ou de cobre. Foi Kolbe¹⁵⁸ quem sintetizou ácido acético a partir de materiais exclusivamente inorgânicos pela primeira vez, em 1845.

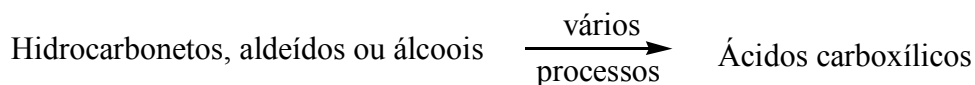


Kolbe

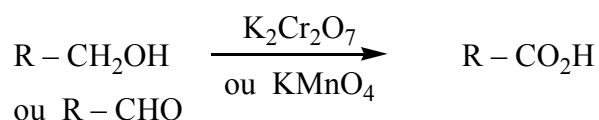
Outros ácidos carboxílicos são produzidos por microorganismos em processos de “decomposição” de alimentos; ácido butírico é encontrado na manteiga “rançosa”, ácido propiônico é formado durante a maturação de vários queijos, etc. O cheiro característico desses produtos (maturados ou estragados, conforme o caso ou conforme o ponto de vista) é, em grande parte, devido ao cheiro dos ácidos propiônico, butírico, valérico, capróico, etc. Um processo semelhante ocorre com a gordura que é eliminada em nosso suor; conforme as bactérias presentes na pele de cada indivíduo, certas partes do corpo podem adquirir, principalmente na vizinhança do vencimento do prazo para o próximo banho, cheiro muito semelhante a certos alimentos estragados ou maturados.

Preparação dos Ácidos Carboxílicos

1. Processos industriais



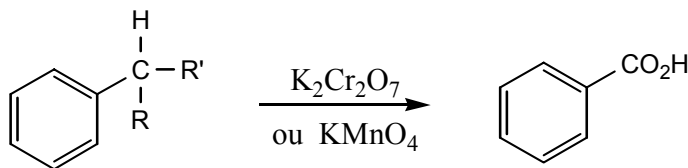
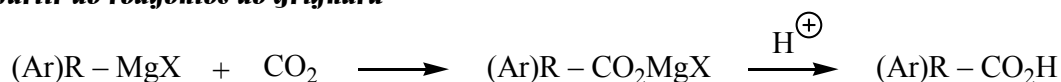
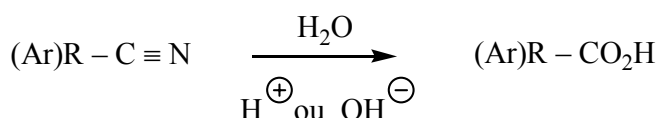
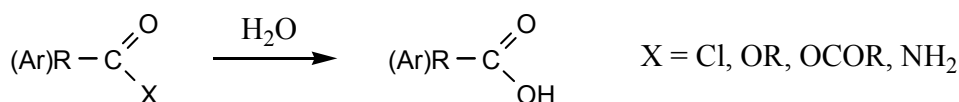
2. Oxidação de álcoois primários ou aldeídos



¹⁵⁶ O acetato de chumbo, **muito venenoso**, tem sabor doce. É importante salientar que o envenenamento por chumbo é muito problemático, já que o organismo não consegue eliminar o chumbo facilmente.

¹⁵⁷ O ácido acético anidro é um líquido incolor que solidifica a $\approx 17^\circ\text{C}$, ficando com aspecto de gelo; é, por isso, chamado de *glacial*. Pequenas quantidades de água fazem abaixar muito o ponto de fusão, e o ácido não mais congela nos dias frios.

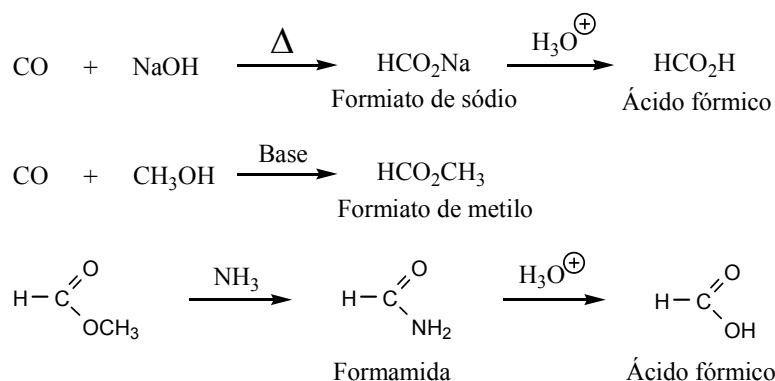
¹⁵⁸ Adolph Wilhelm Hermann Kolbe, 1818-1884, químico alemão. Estudou com Wöhler e foi assistente e sucessor de Bunsen. É o mesmo Kolbe da reação de Kolbe-Schmitt.

3. Oxidação de alquilbenzenos**4. A partir de reagentes de Grignard****5. Hidrólise de nitrilas****6. Hidrólise de derivados de ácidos carboxílicos****Esquema 2.9.2. Alguns métodos de preparação de ácidos carboxílicos****Processos industriais**

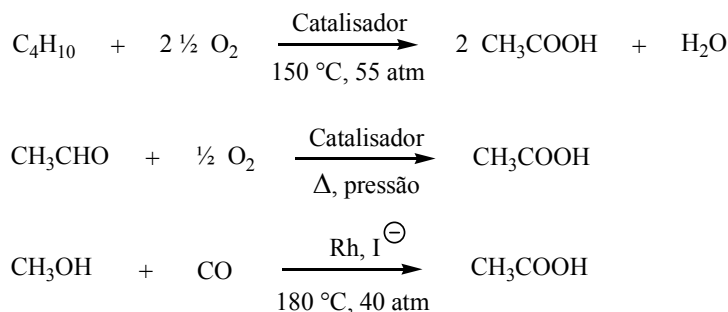
Os processos industriais são, como sempre, muito variados. A escolha de um método pela indústria envolve considerações sobre vários aspectos que incluem disponibilidade de matéria prima, demanda do produto, capital disponível para investimentos, problemas de concorrência, etc., resultando em escolhas e elaboração de métodos que nem sempre parecem adequados a um observador externo. Vamos aqui apenas citar de passagem alguns dos processos mais utilizados para produzir os ácidos mais comuns.

O ácido fórmico¹⁵⁹ pode ser preparado por oxidação do formaldeído. Industrialmente, porém, é feito preferencialmente a partir de monóxido de carbono, CO. Reação de monóxido de carbono com hidróxido de sódio produz formiato de sódio. É muito comum também utilizar metanol com CO para obter formiato de metilo, que depois pode ser convertido a formamida e a ácido fórmico.

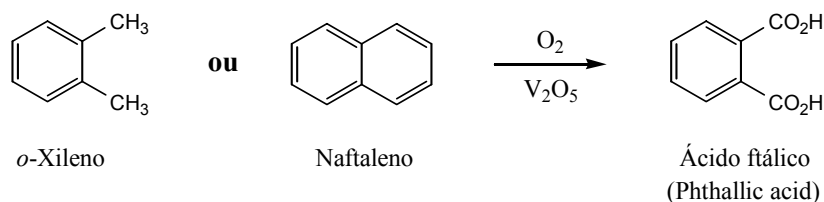
¹⁵⁹ Este nome provém da observação feita por John Ray, em 1671, de que a destilação de formigas mortas dá origem a um vapor ácido (contendo ácido fórmico).

**Esquema 2.9.3. Métodos industriais para produzir ácido fórmico**

O ácido acético para uso industrial é produzido por um de três diferentes processos: oxidação do butano, oxidação do acetaldeído ou carbonilação do metanol.

**Esquema 2.9.4. Métodos industriais para produzir ácido acético**

Há muitos outros ácidos carboxílicos que são produzidos industrialmente para vários fins, cada um com seus métodos. Vamos mencionar mais apenas o ácido ftálico (*orto*-ftálico), matéria prima para muitos produtos industriais, incluindo o *índigo*, o corante azul das calças “jeans”.

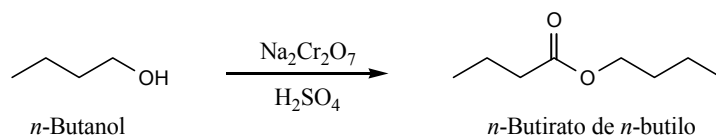
**Esquema 2.9.5. Ácido ftálico**

O xileno ou o naftaleno utilizados como matéria prima provêm, usualmente, do petróleo (diretamente ou através do craqueamento, etc.).

Oxidação de álcoois primários ou aldeídos

Já estudamos essas reações anteriormente. Procure localizar no texto anterior, e reveja os principais aspectos. Aqui vamos citar apenas, para mostrar certos aspectos desconcertantes da Química Orgânica, um exemplo retirado de *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* que resulta em um *éster*, e não em um ácido.

Trata-se da oxidação de *n*-butanol com dicromato de sódio, que fornece butirato de butilo.



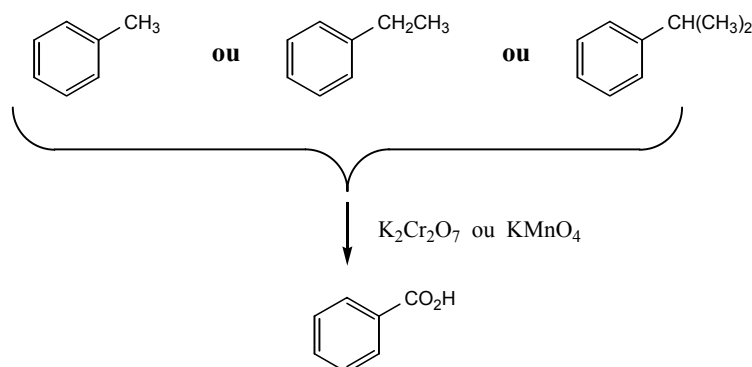
Esquema 2.9.6. Uma oxidação com resultado surpreendente

Esta oxidação é efetuada em presença de uma quantidade muito pequena de água, e com alta concentração de ácido sulfúrico; nessas condições, o ácido butírico que vai se formando por oxidação reage logo com o butanol que ainda não foi oxidado, formando o éster. Para conseguir este resultado é importante usar dicromato de *sódio*, muito mais solúvel em água do que o de potássio (assim pode-se usar bem pouca água, o que é essencial para que a reação siga este curso).

Por este exemplo você percebe que é muito difícil prever todos os resultados possíveis das reações orgânicas.

Oxidação de alquilbenzenos

Compostos aromáticos com substituintes alquílicos que tenham *pelo menos um* hidrogênio benzílico podem ser facilmente oxidados para se obter ácidos carboxílicos.



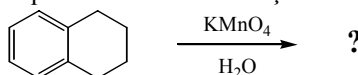
Esquema 2.9.7. Oxidação de alquilbenzenos

Observe que o produto do esquema 2.9.7 é sempre o ácido benzóico, não importa o tamanho da cadeia lateral. Durante a oxidação são rompidas as ligações (C alquílico) – (C benzílico).

Esta reação constitui uma curiosa exceção dentro da química orgânica sob o seguinte aspecto: apesar de ser uma reação muito útil e largamente utilizada, seu mecanismo não é conhecido. Aparentemente ninguém se interessou ou se empenhou o suficiente para esclarecer esta questão. Sabe-se apenas que ela deve se iniciar pela retirada do hidrogênio benzílico com formação do cátion ou do radical benzílico; daí a necessidade de haver pelo menos um hidrogênio benzílico.

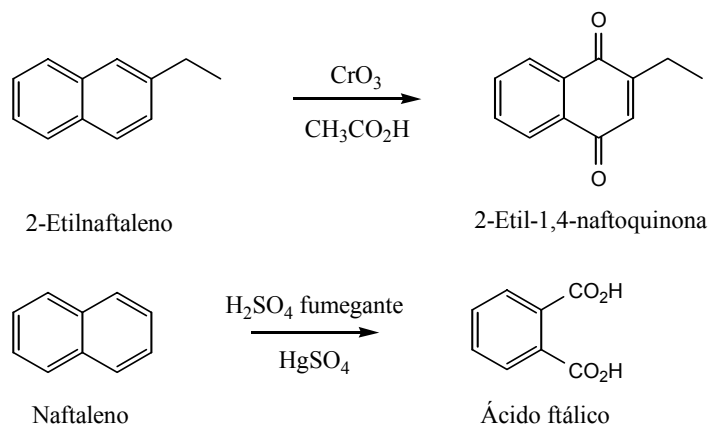
De qualquer forma parece claro, pelos resultados, que a reação deve envolver formação de cátions ou radicais em várias fases: a posição benzílica é preferida devido à estabilidade dos cátions (ou radicais) nessa posição.

Problema 2.9.1. O que você esperaria que resultasse da oxidação de tetralina?



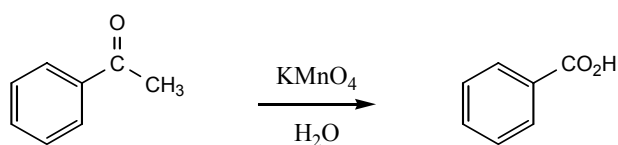
Apesar de sua grande utilidade, esta reação não costuma dar bons resultados se a parte aromática contiver mais de um anel (ligados por fusão), como o

naftaleno, fenantreno, etc. O “segundo” anel, fundido ao primeiro, também se oxida com relativa facilidade. Veja, por exemplo, as oxidações da estrutura do naftaleno resumidas no esquema 2.9.8.



Esquema 2.9.8. Oxidações no anel do naftaleno

Uma reação intimamente relacionada é a oxidação de compostos que possuem uma carbonila “benzílica”, isto é, uma carbonila ligada diretamente a um anel aromático. Produz-se ruptura da ligação entre a carbonila e o carbono alifático, dando origem a um ácido benzóico.

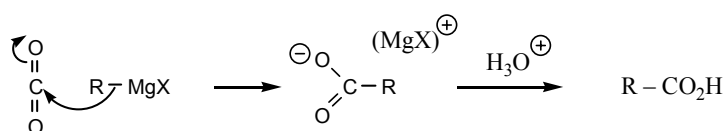


Esquema 2.9.9. Oxidação de carbonila “benzílica”

Problema 2.9.2. Como é que você poderia preparar um composto contendo uma carbonila “benzílica”?

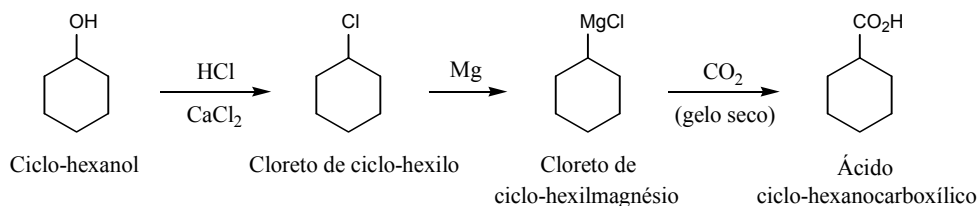
A partir de reagentes de Grignard

Os versáteis reagentes de Grignard também podem produzir ácidos carboxílicos por simples reação com CO_2 . Trata-se de mera adição nucleofílica, muito similar às adições de reagentes de Grignard a compostos carbonílicos.

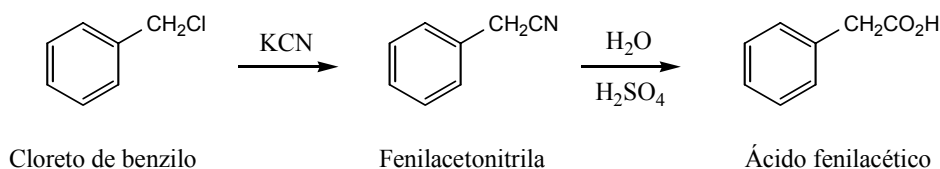


Esquema 2.9.10. Carbonação de reagentes de Grignard

Freqüentemente esta reação pode ser realizada simplesmente adicionando gelo seco (CO_2 sólido) à solução etérea do reagente de Grignard; a reação é exotérmica e o gelo seco (muito frio) já promove a remoção do calor evitando perigosos superaquecimentos. Como os reagentes de Grignard podem ser facilmente preparados a partir de haletos, este é um método muito conveniente para sintetizar vários ácidos carboxílicos.

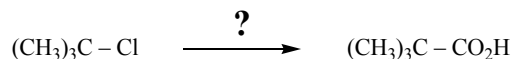
**Esquema 2.9.11. Uma síntese de ácido carboxílico****Hidrólise de nitrilas**

Nitrilas (ou nitrilos) são os compostos orgânicos que contêm o grupo funcional $\text{C} \equiv \text{N}$. O método mais simples de preparar uma nitrila é reagindo um haleto de alquila com cianeto de sódio ou potássio; uma substituição nucleofílica (geralmente $\text{S}_{\text{N}}2$) produz a nitrila. As nitrilas depois podem ser facilmente hidrolisadas, tanto em meio ácido como básico, para formar ácidos carboxílicos.

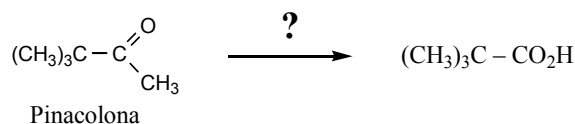
**Esquema 2.9.12. Síntese e hidrólise de nitrila**

Problema 2.9.3. Você vê alguma semelhança, em termos de planejamento de síntese, entre a hidrólise de nitrilas e a reação de reagentes de Grignard com CO_2 ? Que ácido pode ser produzido, por cada um desses métodos, a partir de brometo de *n*-butilo?

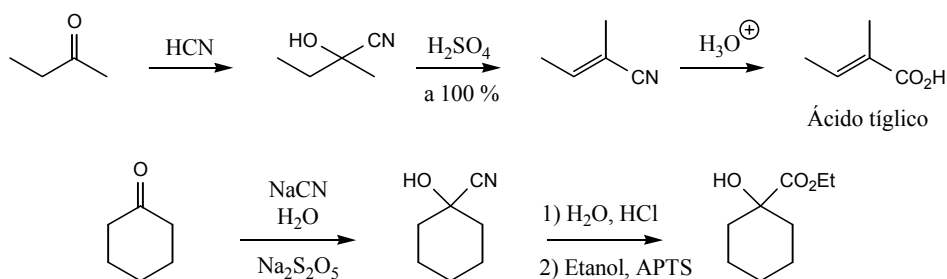
Problema 2.9.4. Que método você escolheria para preparar ácido trimetilacético (ácido pivalico) a partir de cloreto de *tert*-butilo?



Problema 2.9.5. Que método você usaria para preparar o mesmo ácido trimetilacético a partir de pinacolona?



Observe que as cianidrinhas, facilmente obtidas por adição de HCN a compostos carbonílicos, também são nitrilas e podem produzir ácidos carboxílicos. O grupo OH serve também para dar maior flexibilidade às sínteses.

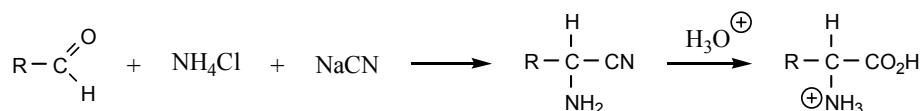


APTS: abreviatura de ácido *para*-tolueno-sulfônico

Esquema 2.9.13. Exemplos de usos de cianidrinhas

Problema 2.9.6. O que é $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, e o que essa substância está fazendo na reação do esquema 2.9.13?

Uma reação estreitamente relacionada é a síntese de Strecker, utilizada para preparar aminoácidos.



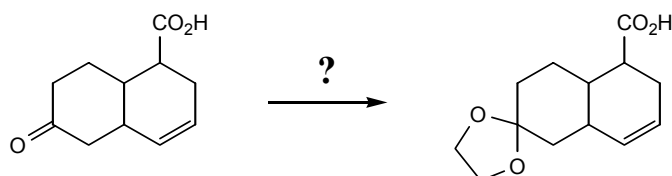
Esquema 2.9.14. Síntese de Strecker

Hidrólise de derivados de ácidos carboxílicos

Chamamos de “derivados” de ácidos carboxílicos vários tipos de compostos que podem ser preparados a partir dos ácidos e têm estrutura geral RCOX , sendo $\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{OCOR}, \text{NH}_2, \text{NHR}$, etc. Tais compostos são os cloretos de acilo, ésteres, anidridos, amidas.

Como eles são normalmente preparados a partir dos ácidos carboxílicos, é comum que as pessoas concluam que não tem sentido encarar sua hidrólise como um método de preparação de ácidos carboxílicos.

Em moléculas orgânicas complexas, com vários grupos funcionais, nada é assim tão simples. Digamos que você queira sintetizar um ácido carboxílico complicado, em várias etapas; você planeja sua síntese e vê que em determinada etapa você já tem o grupo CO_2H na molécula e precisa fazer o cetal de uma cetona em outro ponto da molécula (algo, por exemplo, como representado no esquema 2.9.15).



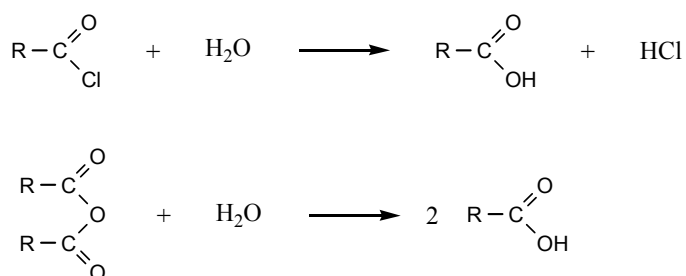
Esquema 2.9.15. Um planejamento problemático

Fica muito complicado fazer essa transformação, principalmente na hora de extrair o produto. Normalmente essas extrações envolvem diluição com água: para evitar hidrolisar o cetal, precisaríamos usar soluções aquosas *alcalinas*; estas, porém, não liberam o produto porque formam o sal do ácido carboxílico, que é solúvel em água. Para liberar o ácido, teríamos que juntar HCl , que então hidrolisaria o cetal.

Tudo fica muito mais simples se transformarmos o ácido carboxílico em um éster antes. Agora podemos fazer o cetel normalmente e fazer as demais etapas da síntese para, no fim, hidrolisarmos o éster e obtermos o ácido carboxílico desejado.

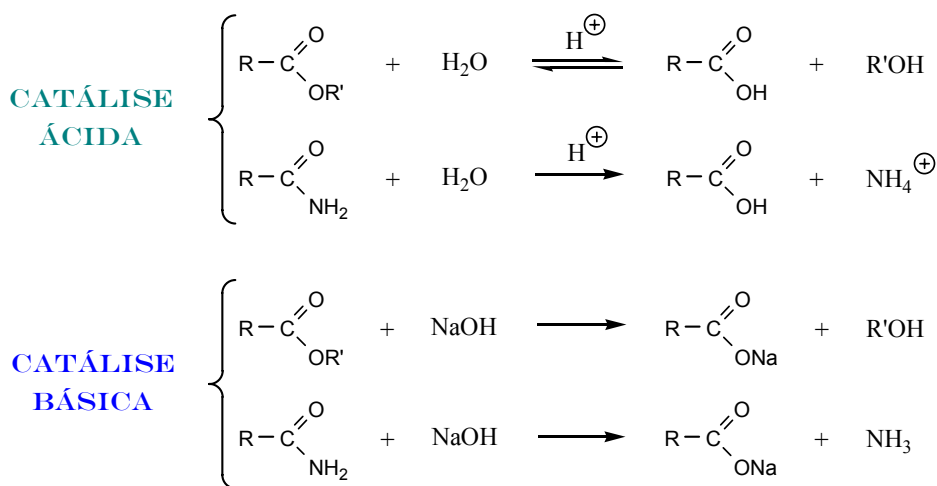
Este foi apenas um exemplo; existem inúmeras circunstâncias possíveis que podem nos trazer a necessidade de preparar um ácido carboxílico a partir de seus derivados.

A hidrólise desses derivados é, em geral, relativamente simples. Podemos utilizar tanto meio básico como meio ácido. Os cloretos de acilo e os anidridos são os que se hidrolisam com maior facilidade, e essas hidrólises são essencialmente irreversíveis. Pode-se, em muitos casos, fazer a reação a frio e sem catalisador. No entanto, alguns anidridos exigem aquecimento para se hidrolisarem completamente em tempo razoável.



Esquema 2.9.16. Hidrólise de anidridos e de cloretos de acilo

Os derivados mais resistentes à hidrólise são as amidas. Ésteres e amidas geralmente requerem aquecimento prolongado e quantidade expressiva de catalisador ácido. Catalisador básico (NaOH) tem que ser usado em quantidade equimolar. Tente encontrar sozinho a explicação para isso. Aproveite para explicar por quê a hidrólise ácida dos ésteres é reversível, e a hidrólise básica não é.

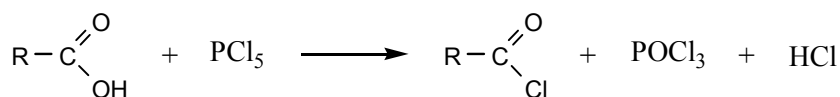
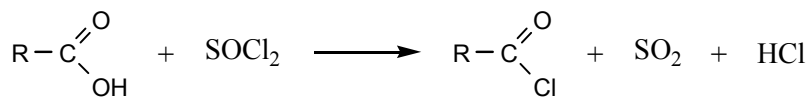


Esquema 2.9.17. Hidrólise de ésteres e amidas

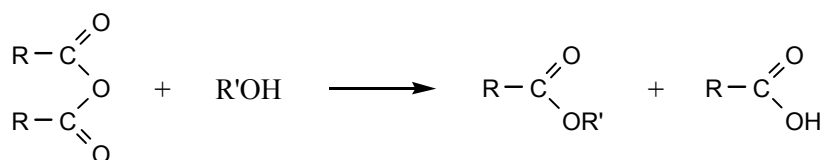
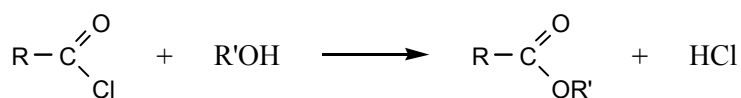
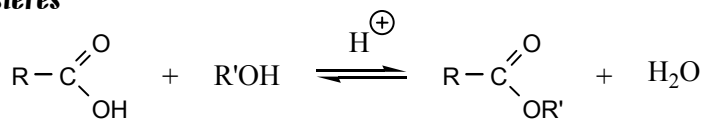
Problema 2.9.7. (a) Por quê a hidrólise ácida dos ésteres é reversível e a hidrólise ácida das amidas é essencialmente irreversível? (b) É necessário usar um catalisador ácido em quantidade equimolar para hidrolisar amidas?

Preparação dos Derivados de Ácidos Carboxílicos

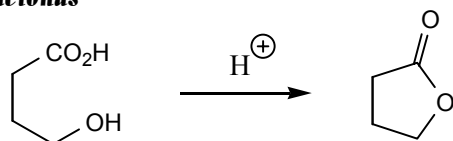
1. Cloretos de acilo



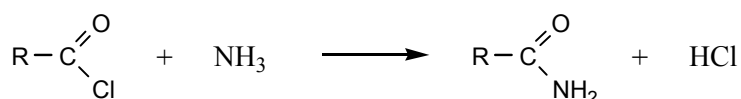
2. Ésteres



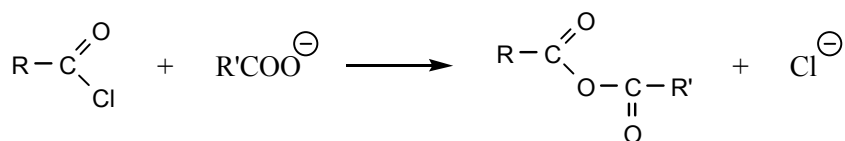
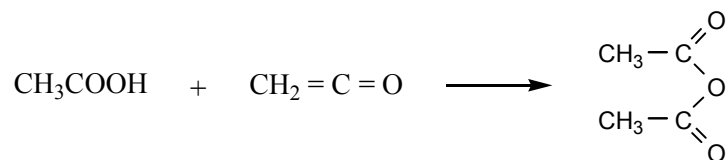
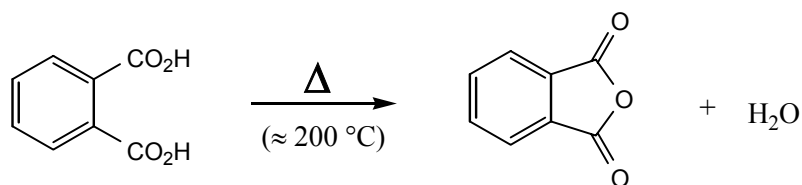
3. Lactonas



4. Amidas



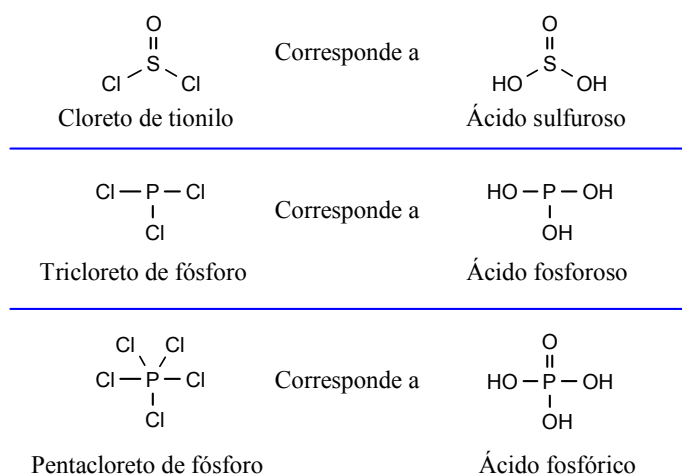
5. Anidridos



Esquema 2.9.18. Alguns métodos de preparação de derivados de ácidos carboxílicos

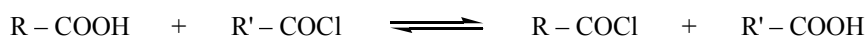
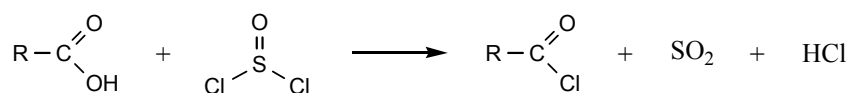
Cloretos de acilo

Os cloretos de acilo são em geral preparados por uma reação que pode ser considerada de “troca”. Os compostos inorgânicos PCl_5 , PCl_3 e SOCl_2 (que podem, de forma mais ou menos direta, ser preparados a partir dos elementos) podem ser considerados como se fossem cloretos de “acilo” dos ácidos inorgânicos correspondentes (no sentido de que correspondem à estrutura do ácido contendo Cl no lugar de OH; o PCl_5 contém ainda 2 cloros no lugar de = O).



Esquema 2.9.19. Ácidos inorgânicos e cloretos correspondentes

Ao tratar esses cloretos com ácidos, o grupo OH do ácido é substituído por cloro, ligando-se ao elemento que cedeu o cloro. O produto inorgânico nem sempre é estável, e pode sofrer posterior decomposição, formando HCl e óxidos.



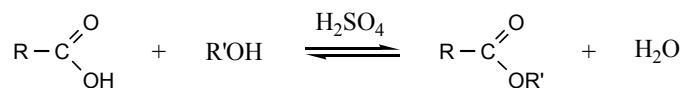
Esquema 2.9.20. Formação de cloretos de acilo

O cloreto de tionilo é o mais utilizado desses reagentes, porque os subprodutos indesejados são gases (facilmente removíveis) e o próprio cloreto de tionilo, geralmente usado em excesso, é um líquido de baixo ponto de ebulição ($\approx 80^\circ\text{C}$) que pode ser removido do produto sem maiores problemas.

Existem também fluoretos, brometos e até iodetos de acilo, que deixamos de discutir em detalhes aqui porque eles são muito menos utilizados do que os cloretos.

Ésteres

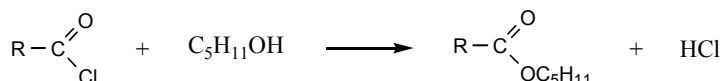
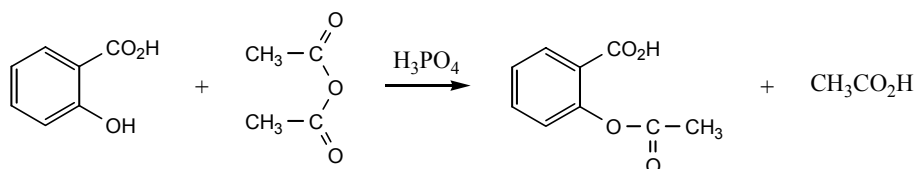
A conversão direta de ácidos carboxílicos em ésteres pode ser feita utilizando-se catálise ácida (geralmente H_2SO_4), mas esta é uma reação tipicamente de equilíbrio que não resulta em boa conversão dos materiais de partida em produtos, se realizada em quantidades equimolares. Apenas uns $\frac{3}{4}$ dos reagentes são transformados em produtos.

**Esquema 2.9.21. Reação de esterificação**

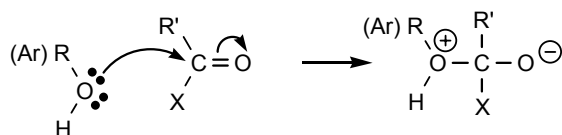
Para usar esta reação de forma eficiente é preciso tomar alguma providência para deslocar o equilíbrio: usar grande excesso de algum dos reagentes (assim o *outro* é quase todo transformado) ou remover a água ou o éster do meio reacional. Há vários processos diferentes para conseguir este resultado, que são geralmente discutidos em cursos experimentais.

Os ésteres de *fenóis* não podem ser feitos por este método. Os fenóis são menos reativos do que os álcoois e não reagem com os ácidos carboxílicos.

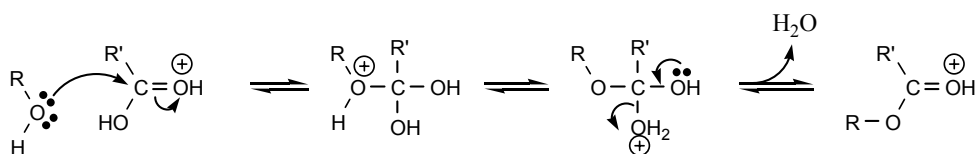
Para fazer o éster de um fenol precisamos usar um cloreto de acilo ou um anidrido; esses derivados de ácidos carboxílicos são bem mais reativos, e reagem com álcoois ou fenóis em reações irreversíveis. Por isso esses métodos são, muitas vezes, preferidos mesmo para fazer o éster de um álcool comum.

**Esquema 2.9.22. Ésteres a partir de anidrido e de cloreto de acilo**

As reações de formação de ésteres por qualquer desses métodos envolvem geralmente um ataque nucleofílico do oxigênio do álcool (ou fenol) ao carbono carboxílico.

**Esquema 2.9.23. Ataque não catalisado de nucleófilo**

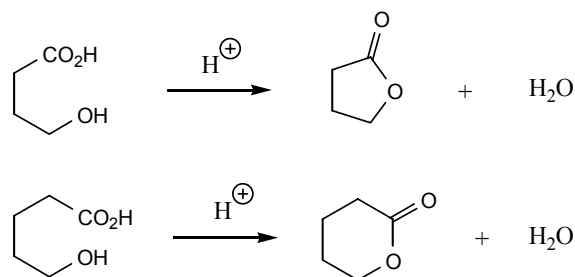
Como escrito no esquema 2.9.23, este ataque seria favorecido apenas quando o grupo X fosse um captor de elétrons muito forte (para deixar o carbono carbonílico mais deficiente de elétrons) e quando o oxigênio (do álcool) fosse um nucleófilo muito eficiente. Se adicionarmos ácido sulfúrico à mistura reacional, a coisa muda de figura: o oxigênio carboxílico pode ser protonado, aumentando extraordinariamente o caráter ácido (de Lewis) ou eletrofílico do carbono carboxílico, e facilitando o ataque nucleofílico.

**Esquema 2.9.24. Esterificação catalisada por ácido**

Os cloretos de acilo e os anidridos de ácidos são mais reativos do que os ácidos (para formar ésteres) porque têm o carbono carboxílico mais eletrofílico e porque têm ótimos grupos-que-saem (Cl^- ou RCOO^-).

Lactonas

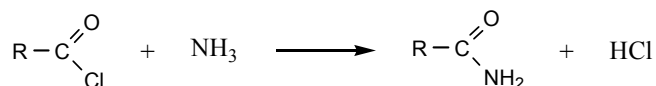
Lactonas são ésteres cíclicos, que podem se formar quando temos o grupo CO_2H e o grupo OH na mesma molécula. Quando é possível formar um anel de 5 ou 6 membros, é comum que a *lactonização* (formação da lactona) ocorra espontaneamente, impedindo mesmo que consigamos isolar o hidróxi-ácido. Em outros casos, é difícil fazer a lactonização, que requer algum tratamento para remover água e/ou para ativar o ácido ou o álcool.



Esquema 2.9.25. Formação de lactonas

Amidas

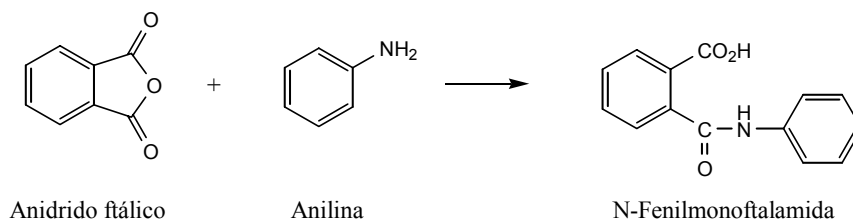
As amidas são preparadas reagindo-se os cloretos de acilo com amônia. A reação é semelhante à de formação de ésteres sob vários aspectos.



Esquema 2.9.26. Preparação de amidas

Observe que há formação de HCl , que naturalmente reage com a amônia (ou amina) que ainda não reagiu, exigindo o uso de excesso de amônia (ou amina). Especialmente no caso de amidas N-substituídas (que provêm de aminas primárias ou secundárias), usa-se às vezes adicionar solução aquosa de NaOH para reagir com o HCl formado, o que é conhecido como *procedimento de Schotten-Baumann*. O procedimento de Schotten-Baumann é também utilizado, em alguns casos, para a preparação de ésteres através de cloretos de acilo.

Podemos também fazer amidas usando anidridos.



Esquema 2.9.27. Amida N-substituída

Anidridos

O anidrido acético e os anidridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos são os mais populares desses compostos.

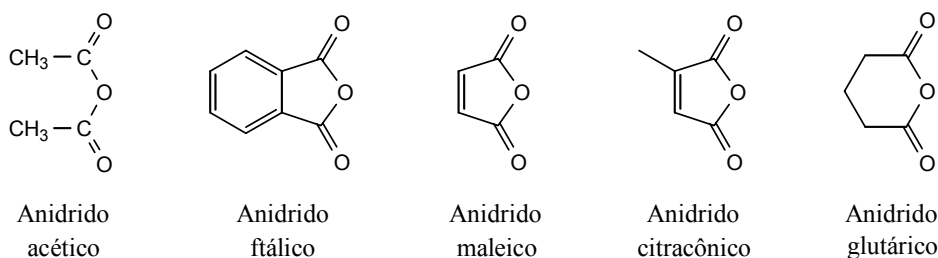
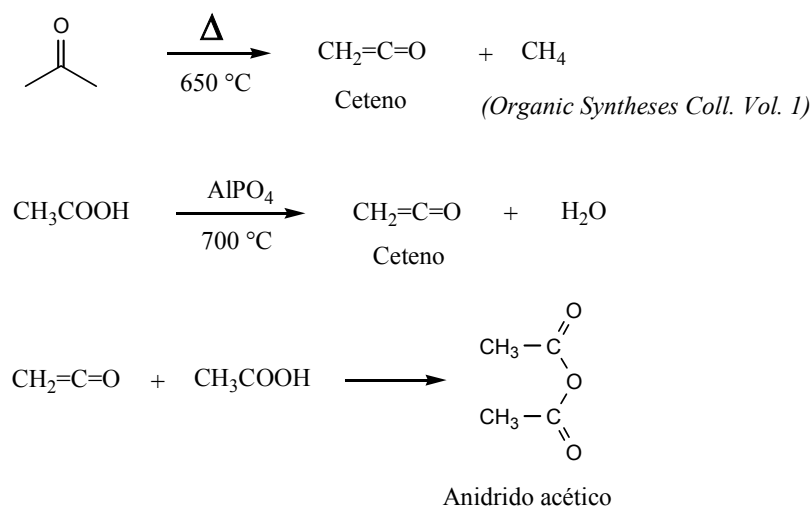


Figura 2.9.1. Anidridos comuns

O anidrido fórmico não é conhecido (da mesma forma que o cloreto de formilo), mas existem alguns anidridos mistos em que um dos grupos é formilo.

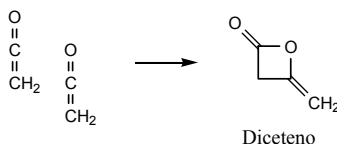
O anidrido acético é preparado industrialmente por reação de ceteno¹⁶⁰ com ácido acético. O ceteno, por sua vez, é preparado por pirólise de acetona (mais comum para preparação laboratorial) ou por desidratação de ácido acético (mais usada industrialmente).

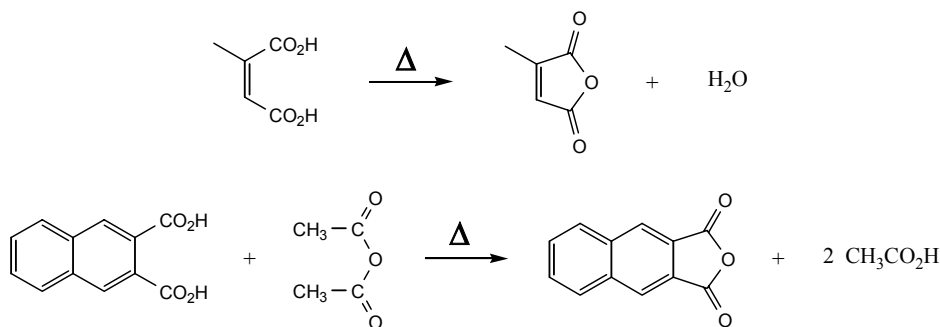


Esquema 2.9.28. Preparação de anidrido acético

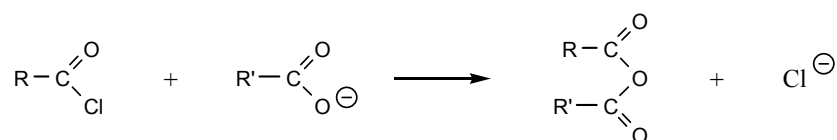
Ácidos dicarboxílicos que possam formar anidridos de 5 ou 6 membros geralmente perdem água com muita facilidade, só por aquecimento, e formam o anidrido. Quando a reação é um pouco mais difícil, pode-se ajudar adicionando anidrido acético; para que isto dê bom resultado prático, é preciso que tanto o anidrido acético como o ácido acético sejam mais voláteis do que o anidrido pretendido (assim eles podem ser destilados para fora da mistura reacional).

¹⁶⁰ O ceteno (ketene, em inglês) é um produto muito reativo, que deve ser utilizado imediatamente após ser preparado. Não é possível conservar ceteno porque, na ausência de outra substância para reagir, ele se dimeriza, dando origem ao diceteno:



**Esquema 2.9.29. Preparações de anidridos cíclicos**

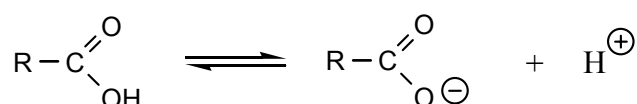
Ocasionalmente é conveniente preparar anidridos *mistos*, anidridos provenientes de dois ácidos carboxílicos diferentes. A forma mais prática de fazer isso é reagir o cloreto de acilo de um dos ácidos com um sal do outro ácido, seja um sal de sódio ou potássio, ou seja um sal de piridínio.

**Esquema 2.9.30. Preparação de anidridos mistos**

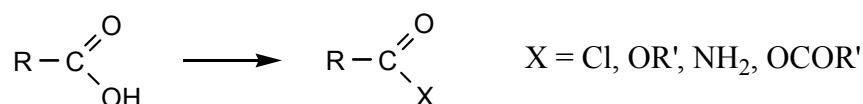
Problema 2.9.8. Às vezes, ao tentar fazer um cloreto de acilo com cloreto de tionilo, obtém-se baixo rendimento porque boa parte do ácido é transformado em um subproduto de ponto de ebulição mais alto do que o cloreto. (a) Que subproduto será esse? (b) Como proceder para minimizar a formação desse subproduto?

Reações dos Ácidos Carboxílicos

1. Acidez

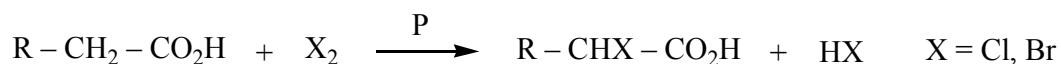


2. Transformação em derivados

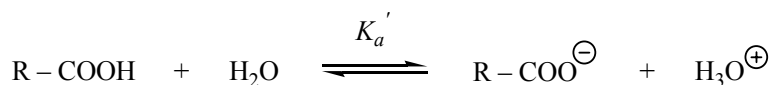


3. Redução



4. Halogenação em alfa (Hell-Volhard-Zelinsky)**Esquema 2.8.20. Algumas reações dos ácidos carboxílicos****Acidez**

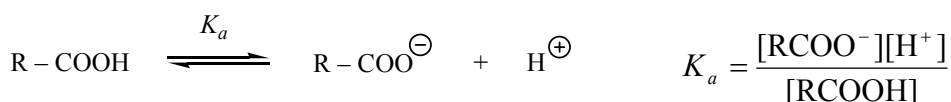
A esta altura você já deve ter compreendido que a ionização dos ácidos carboxílicos em solução aquosa é, na realidade, uma reação ácido-base entre o ácido carboxílico e a água.

**Esquema 2.9.32. Reação ácido-base**

A constante de equilíbrio desta reação é às vezes denominada *constante de acidez de Brønsted*, K'_a :

$$K'_a = \frac{[\text{RCOO}^\ominus][\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{R}-\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

A concentração de solvente $[\text{H}_2\text{O}]$ é constante (em soluções diluídas $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,6 \text{ mol/L}$) e é incorporada ao valor da *constante de acidez* mais comumente usada, K_a , que se refere ao equilíbrio escrito de forma simplificada como no esquema 2.9.33.

**Esquema 2.9.33. Constante de acidez mais comum**

A relação entre as duas constantes é, naturalmente, dada pela expressão

$$K_a = K'_a [\text{H}_2\text{O}]$$

↑ ↑
 Constante de Constante de
 acidez acidez de Brønsted

A constante de acidez de Brønsted é a verdadeira *constante de equilíbrio* para a reação (lembre-se, porém, que ela é proporcional à constante de acidez).

A constante de equilíbrio reflete a diferença de energia livre que existe entre os dois estados possíveis, $\Delta G = G_2 - G_1$. O valor de ΔG relaciona-se ao valor da constante de equilíbrio pela expressão

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

e vemos assim que a diferença de energia $G_2 - G_1$ (em valor absoluto) é tanto maior quanto maior for o valor da constante de equilíbrio K .

O significado mais importante disso é aquilo que você já sabe intuitivamente: *a acidez do ácido carboxílico será tanto maior quanto mais estável for o ânion RCOO^- , em relação à forma não ionizada RCOOH .*

E por quê os ânions dos ácidos carboxílicos, RCOO^- , são assim tão mais estáveis do que os ânions dos álcoois ou fenóis? É que nos ácidos carboxílicos temos a carga negativa distribuída entre **dois** átomos de oxigênio (fortemente eletronegativos), estabilizada por efeito de ressonância.

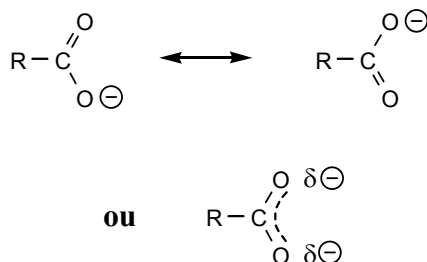
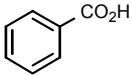
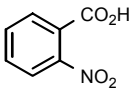
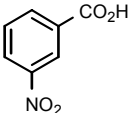
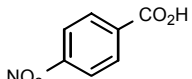
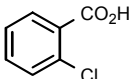
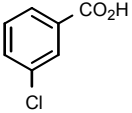
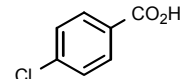
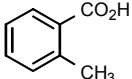
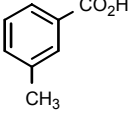
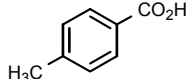
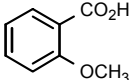
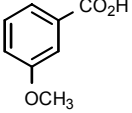
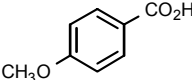


Figura 2.9.2. Estabilização do ânion carboxilato

É natural que a presença de grupos retiradores de elétrons na estrutura de um ácido carboxílico contribua para aumentar a acidez; grupos doadores de elétrons, por outro lado, diminuem a acidez.

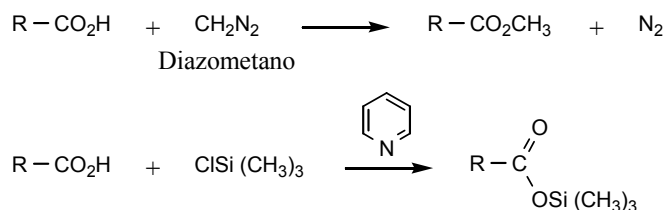
Tabela 2.9.1. Valores de pK_a para alguns ácidos carboxílicos

Ácido	pK_a	Ácido	pK_a	Ácido	pK_a
$\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$	3,75	$\text{FCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	2,59	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	1,29
$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	4,76	$\text{ClCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	2,87	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	0,63
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4,88	$\text{BrCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	2,90	$\text{F}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	-0,25
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	4,86	$\text{ICH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	3,18		
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	5,05				
	4,20				
	2,17		2,45		3,44
	2,94		3,83		3,99
	3,91		4,27		4,38
	4,09		4,09		4,48

Problema 2.9.9. De acordo com os dados da tabela 2.9.1, qual é o efeito indutivo do grupo CH_3 e do grupo fenilo (C_6H_5) em relação ao hidrogênio? E o efeito do grupo fenilo em relação ao CH_3 ?

Transformação em derivados

Essas são as reações que já vimos como métodos para preparar os derivados de ácidos carboxílicos. Não há necessidade de rever essas reações aqui, mas vamos aproveitar para salientar que existem muitos outros métodos, bem diferentes, para fazer esses derivados. Também existem muitos outros tipos de derivados, com propriedades mais ou menos diferentes. Exemplos correspondentes a essas afirmações estão representados no esquema 2.9.34.



Esquema 2.9.34. Exemplos de outros compostos e reações

Redução

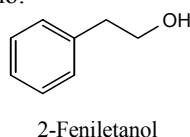
Os ácidos carboxílicos podem ser reduzidos, como os ésteres, pelo hidreto de alumínio e lítio¹⁶¹. Naturalmente, parte do reagente é perdida transformando o ácido carboxílico em sal do ácido. Esta reação é muito prática e conveniente para trabalhos de laboratório, mas na indústria só compensa para ácidos carboxílicos muito refinados. É geralmente mais barato transformar o ácido em éster e reduzir o éster com outros agentes (sódio e álcool, por exemplo).



Esquema 2.9.35. Redução de ácidos carboxílicos

Evidentemente, a redução de ácidos carboxílicos sempre produz álcoois primários.

Problema 2.9.10. 2-Feniletanol, também chamado álcool fenetílico, tem um cheiro suave que lembra, vagamente, o cheiro de rosas. É um constituinte importante de vários perfumes. Proponha um método para preparar 2-feniletanol a partir de tolueno.



Problema 2.9.11. O mesmo álcool do problema anterior pode ser obtido com benzeno e óxido de etileno (o epóxido do eteno); será que você saberia explicar como é essa reação?

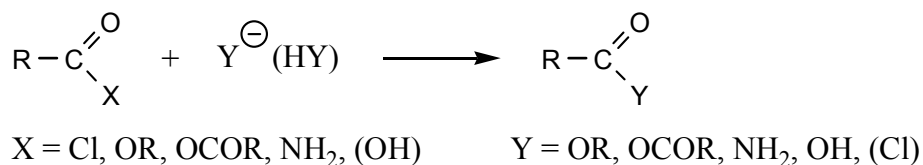
Halogenação em alfa

A halogenação em alfa de ácidos carboxílicos é também chamada de reação de Hell-Volhard-Zelinsky. Já discutimos os principais pontos dessa reação no capítulo de “Haletos de Alquila e de Arila”, na seção “Ácidos Carboxílicos”. Reveja este material.

¹⁶¹ O boro-hidreto de sódio, NaBH₄, não reduz ácidos nem ésteres, normalmente. Esta questão é complicada porque existem muitos hidretos diferentes, como você verá em seus estudos mais avançados.

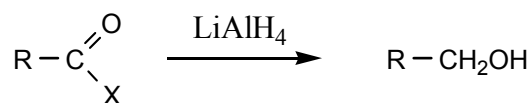
Reações dos Derivados de Ácidos Carboxílicos

1. Interconversão

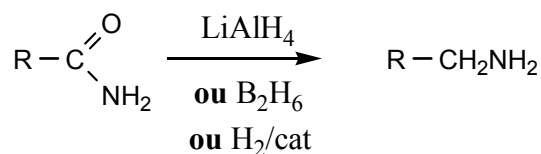


2. Redução

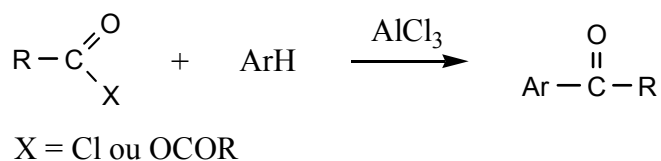
a) $\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{OCOR}, \text{OH}$



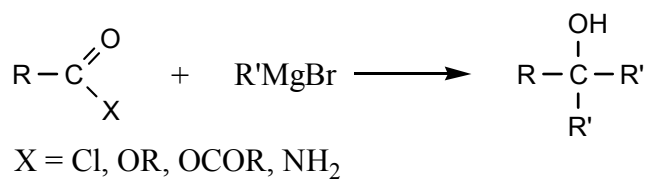
b) $\text{X} = \text{NH}_2$



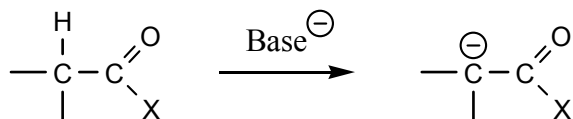
3. Acilação de Friedel-Crafts



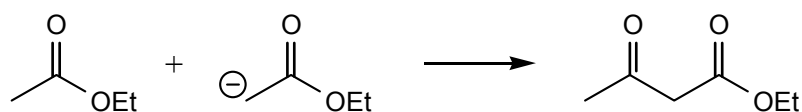
4. Reações com reagentes de Grignard

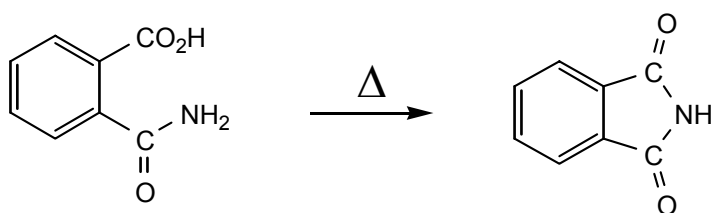
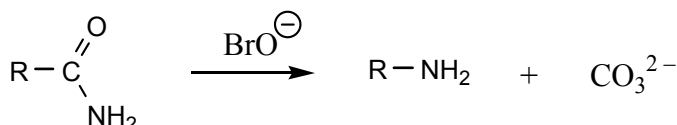


5. Formação de carbânions



6. Reações com carbânions

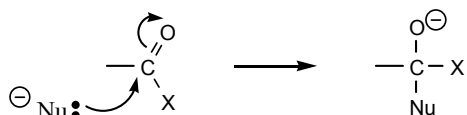


7. Formação de imidas (amidas)**8. Degradação (rearranjo) de Hofmann****Esquema 2.8.36. Algumas reações dos derivados de ácidos carboxílicos****Interconversão**

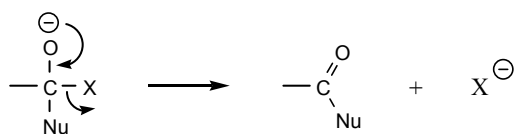
Pelas reações que já vimos até aqui você já deve ter percebido que esses derivados podem ser convertidos uns nos outros; há, porém, algumas exceções: vamos examinar isto em mais detalhes para compreender melhor.

Dois etapas principais estão envolvidas nestas transformações:

1. Ataque de um nucleófilo ao carbono carboxílico (adição).

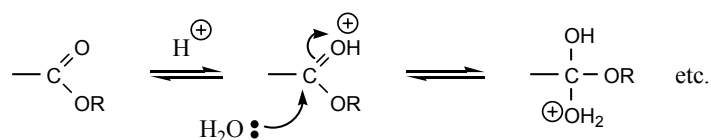
**Esquema 2.9.37. Ataque do nucleófilo**

2. Saída do grupo X (eliminação).

**Esquema 2.9.38. Eliminação do grupo nucleofílico**

A primeira etapa é facilitada, evidentemente, quando temos um **nucleófilo forte** (nucleófilos com carga negativa como HO^- , NH_2^- , RO^- , ou o nucleófilo neutro NH_3 , que é bastante forte apesar de ser neutro) ou quando o **carbono carboxílico é fortemente eletrofílico**, o que ocorre principalmente nos casos em que $\text{X} = \text{Cl}$ ou OCOR .

Se tivermos nucleófilos mais fracos (como ROH , H_2O , $^-\text{OCOR}$, ArO^- , ArOH), eles só reagirão bem se o carbono carboxílico for fortemente eletrofílico: quando $\text{X} = \text{Cl}$ ou OCOR , ou quando utilizamos catálise ácida (o ácido forte protona o oxigênio carboxílico, aumentando a eletrofilicidade do carbono carboxílico).



Esquema 2.9.39. Nucleófilo fraco auxiliado por ácido forte

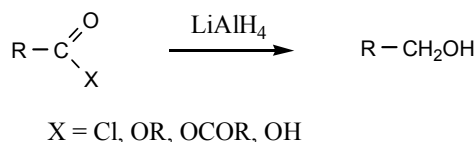
Mesmo usando ácido forte, porém, os fenóis não conseguem atacar a carboxila dos ácidos carboxílicos, e os ésteres de fenóis somente podem ser preparados com facilidade a partir dos cloretos de acilo ou dos anidridos.

O cloreto (Cl^-) também não ataca carboxilas com facilidade, e os cloretos de acilo entram nessas reações de interconversão apenas como substratos; para obter cloretos de acilo devemos usar os métodos anteriormente indicados, de tratar os ácidos carboxílicos com SOCl_2 , PCl_2 , PCl_3 , PCl_5 .

Outro aspecto importante a ser considerado é o seguinte: o grupo $-\text{OH}$ dos ácidos carboxílicos é facilmente transformado em $-\text{O}^-$ por bases; não se pode, por isso, tratar ácidos carboxílicos com nucleófilos que contenham cargas negativas, pois eles convertem o $-\text{OH}^-$ em $-\text{O}^-$, bloqueando o ataque nucleofílico ao carbono carboxílico. As únicas exceções para isso que apresentam alguma utilidade são a redução de ácidos carboxílicos com LiAlH_4 e o tratamento de ácidos carboxílicos com organolítios, como veremos logo adiante.

Redução

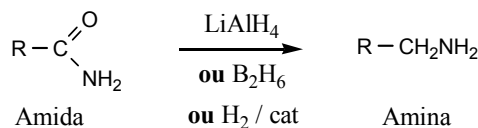
Excetuando as amidas, a redução desses derivados (incluindo os ácidos carboxílicos) com LiAlH_4 ¹⁶² leva à formação de álcoois primários.



Esquema 2.9.40. Redução com LiAlH_4

Outros redutores podem às vezes levar a resultados um pouco diferentes. Você deve se lembrar da redução de Rosenmund, em que um haleto de acilo é reduzido a aldeído, não?

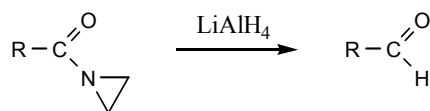
A redução das amidas já não produz álcoois: como o grupo NH_2^- é péssimo grupo-que-sai, é comum que ele permaneça na molécula durante a redução, que acaba por produzir aminas como resultado final.



Esquema 2.9.41. Redução de amidas

Com amidas terciárias (amidas N,N-dissubstituídas), às vezes ocorre clivagem durante o processo, e o produto de redução obtido é o aldeído. Certas estruturas especiais apresentam tendência muito forte a fornecer aldeídos; um exemplo é o das N-acilaziridinas.

¹⁶² Como já observamos anteriormente, há outros hidretos com reatividade muito variada. Um que é bom lembrar é que NaBH_4 normalmente não reduz ésteres.

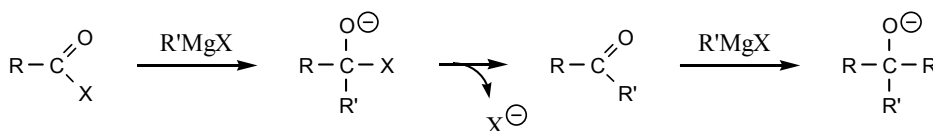
**Esquema 2.9.42. Redução de amida terciária a aldeído**

Acilação de Friedel-Crafts

Já examinamos essas reações quando estudamos os compostos aromáticos. Vamos apenas enfatizar que tanto cloretos de acilo como anidridos costumam dar resultados igualmente bons.

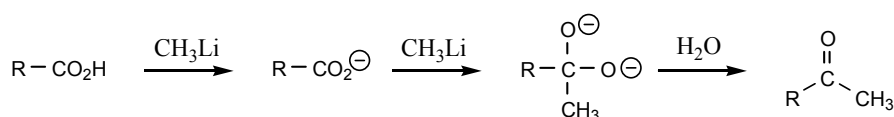
Reações com reagentes de Grignard

Excetuando os próprios ácidos carboxílicos, os seus derivados apresentam forte tendência a aceitar dois equivalentes do reagente de Grignard no carbono carboxílico, levando à formação do álcool terciário.

**Esquema 2.9.43. Reação com reagentes de Grignard**

Em alguns casos é possível obter o composto carbonílico (resultado da adição de apenas um equivalente de RMgX); já vimos exemplos de reações de compostos organo-cádmicos e dialquilcupratos de lítio com cloretos de acilo quando estudamos os compostos carbonílicos. Os reagentes de Grignard podem também resultar em compostos carbonílicos em alguns casos, mas em geral o rendimento não é muito bom.

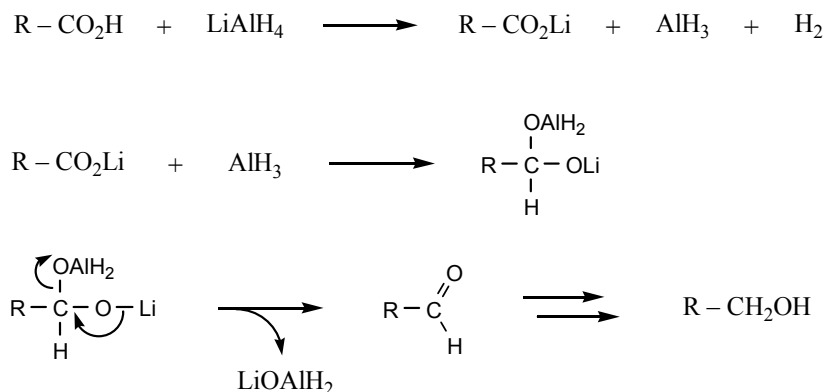
Os ácidos carboxílicos não dão produtos de adição com reagentes de Grignard (porque formam o sal, muito pouco reativo), mas organolítios, *principalmente metil-lítio*, reagem relativamente bem com ácidos carboxílicos.

**Esquema 2.9.44. Reação de ácidos carboxílicos com metil-lítio**

Este pode ser um método útil para preparar metil-cetonas. Observe que, após a adição do organolítio, a reação não pode mais prosseguir porque não há nenhum grupo que possa sair para permitir a formação de carbonila; o grupo O^{2-} é, evidentemente, muito mau grupo-que-sai, da mesma forma que R^- ou CH_3^- .

No entanto, quando fazemos a reação de um ácido carboxílico com LiAlH_4 , a reação não pára neste ponto, mas prossegue para permitir a entrada de mais um hidreto. Por quê será que existe essa diferença?

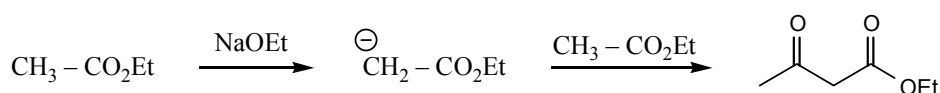
A diferença está no elemento que está ligado ao oxigênio (será que a energia da ligação tem algo a ver com isso?). O grupo-que-sai não seria verdadeiramente O^{2-} como indicamos acima, mas LiO^- (ou Li_2O) no caso do CH_3Li e X_2AlO^- (ou LiOAlX_2) no caso da redução com LiAlH_4 . O grupo X_2AlO^- deve ser um grupo-que-sai mais eficiente do que LiO^- .



Esquema 2.9.45. Um dos possíveis mecanismos para redução de ácido carboxílico com LiAlH_4

Formação de carbânions

Quando estudamos os aldeídos e cetonas, vimos a síntese acetoacética, em que formamos um carbânion do acetato de etilo, que se condensa com outra molécula de acetato de etilo.



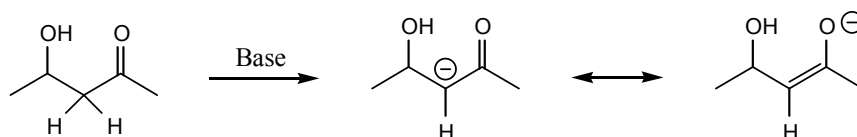
Esquema 2.9.46. Recordação da síntese acetoacética

A limitação deste tipo de síntese é que só podemos condensar um carbânion com o *mesmo* éster do qual ele é formado. Se misturássemos dois ésteres diferentes, obteríamos misturas de quatro produtos.

Há algumas maneiras de contornar essa limitação: se usarmos um composto carbonílico muito reativo (como eletrófilo) e que não possa gerar um carbânion (por não ter hidrogênio em α), a condensação tende a acontecer sempre no mesmo sentido. Isto é o que acontece nas condensações de Claisen e de Perkin (esquema 2.9.49).

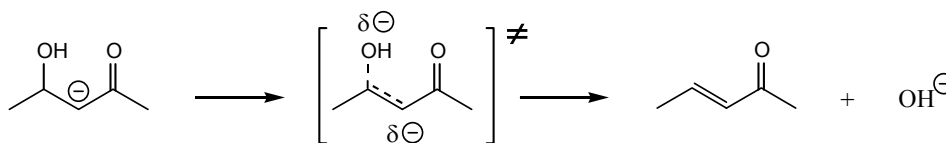
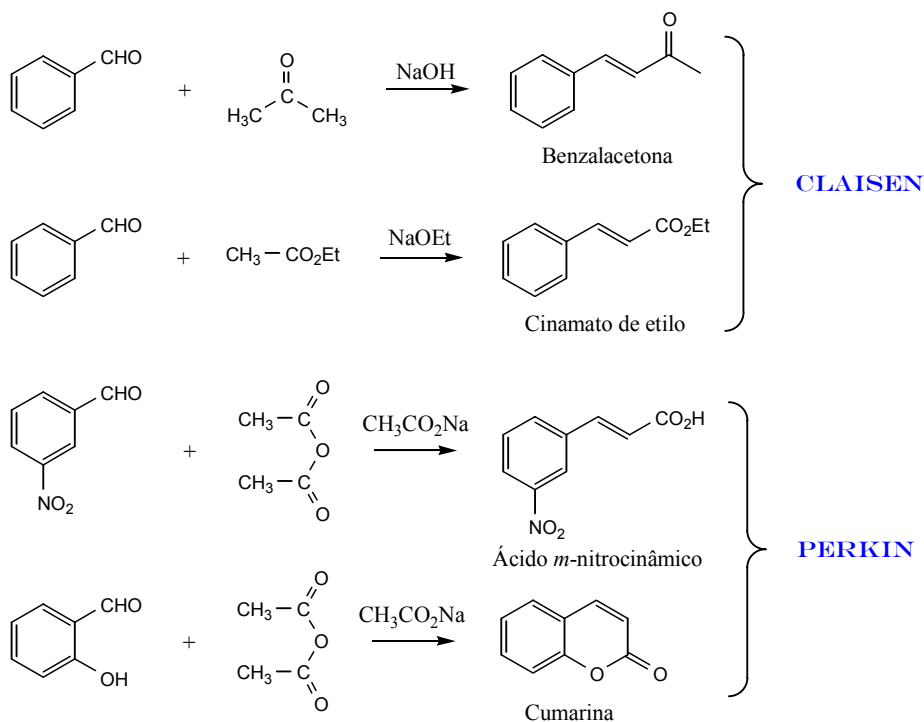
Observe que nessas reações ocorre fácil eliminação do grupo OH *em meio básico*; como já afirmamos várias vezes, o grupo OH^- é muito mau grupo-que-sai, e somente é eliminado em casos especiais (quando o ganho de energia do processo é altamente compensador, por exemplo). Este é um desses casos: o grupo OH encontra-se em posição β em relação a uma carbonila, o que tem duas consequências:

1. O hidrogênio do carbono vizinho ao OH pode ser facilmente removido porque é muito ácido (está em α a uma carbonila).



Esquema 2.9.47. Remoção de hidrogênio em α

2. Depois de formado o carbânion do item anterior, fica fácil eliminar o grupo OH^- porque o produto tem uma dupla conjugada com a carbonila, o que é um fator de estabilização tanto para o produto como para o suposto estado de transição.

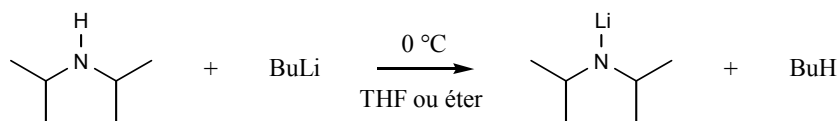
Esquema 2.9.48. Eliminação do grupo OH^- 

Esquema 2.9.49. Condensações de Claisen e de Perkin

Problema 2.9.12. As eliminações dos três primeiros casos do esquema 2.9.49 resultam principalmente em produtos em que a configuração da dupla ligação formada é *trans*. Considerando isto, você acha mais provável que a eliminação no caso da cumarina tenha ocorrido antes ou depois da lactonização?

Modernamente, como resultado das investigações de grande número de pesquisadores (entre os quais podemos, talvez, destacar o professor Michael W. Rathke, da Michigan State University), o problema de fazer o enolato sem que ocorram condensações foi resolvido de maneira notavelmente simples. A formação do enolato de um éster, por exemplo, é uma reação **mais rápida** do que a condensação deste enolato com outra molécula de éster; se é **mais rápida** é porque tem energia de ativação **menor** e, portanto, é **menos sensível a variações de temperatura** (será esta uma boa hora para dar outra olhadinha no capítulo 1.4 ou não?): baixando bem a temperatura, a velocidade da condensação pode ser reduzida a um valor bem próximo de zero, enquanto que a velocidade de formação do enolato ainda se mantém em um valor razoável. Podemos, utilizando uma base bem forte e pouco nucleofílica, transformar um éster **completamente** no respectivo enolato, que depois pode ser utilizado em condensações, substituições, etc. A base forte e não nucleofílica mais simples para este propósito é o di-isopropilamido de lítio, que pode ser facilmente preparado tratando di-isopropilamina com butillítio.

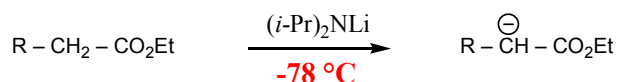
Preparação da base:



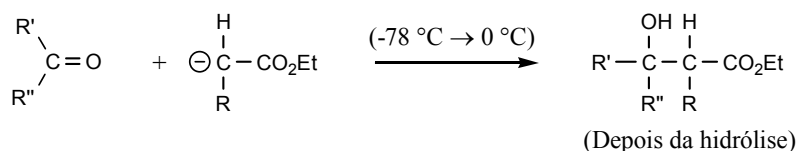
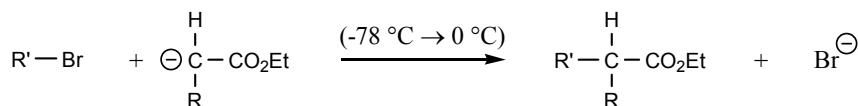
Di-isopropilamido de lítio

Abreviatura mais usada: LDA (Lithium diisopropylamide)

Preparação do enolato:



Reações do enolato:



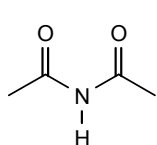
Esquema 2.9.50. Formação de enolato e substituição ou condensação

Reações com carbânions

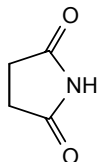
Não há muito o que acrescentar em relação ao que já vimos, a não ser pelo fato de que devemos fixar nossa atenção agora no derivado de ácidos carboxílicos que **recebe** o carbânion (o éster que recebe o enolato na condensação acetoacética, por exemplo)

Formação de imidas

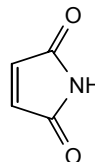
Imidas são compostos em que o nitrogênio está ligado a dois grupos acilo. Existem imidas acíclicas, mas as imidas mais importantes são as cíclicas.



Acetimida



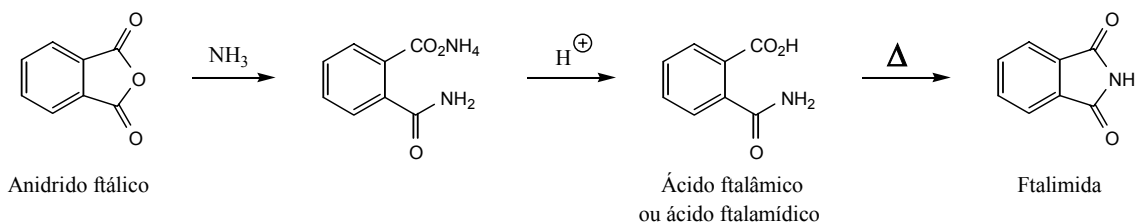
Succinimida



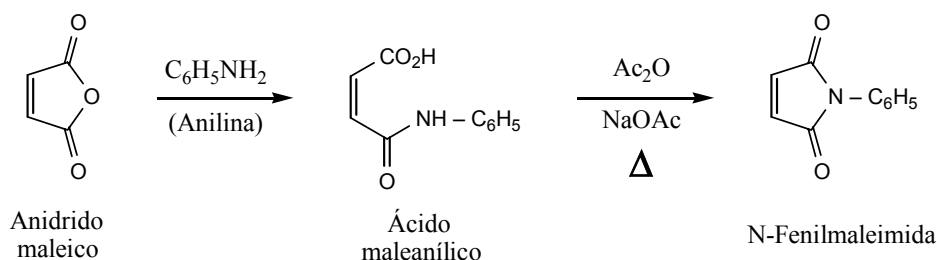
Maleimida

Figura 2.9.3. Imidas

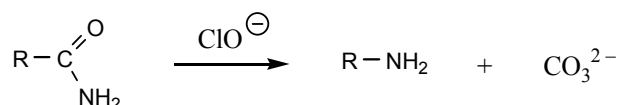
As imidas cíclicas são facilmente obtidas em duas etapas a partir dos correspondentes anidridos. Reação com amônia produz um intermediário ácido-amida, que aquecido dá origem à imida.

**Esquema 2.9.51. Preparação de ftalimida**

Às vezes, principalmente com imidas N-substituídas, é necessário usar anidrido acético e acetato de sódio para facilitar a formação da imida.

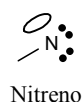
**Esquema 2.9.52. Preparação da N-fenilmaleimida****Degradação de Hofmann (rearranjo de Hofmann)**

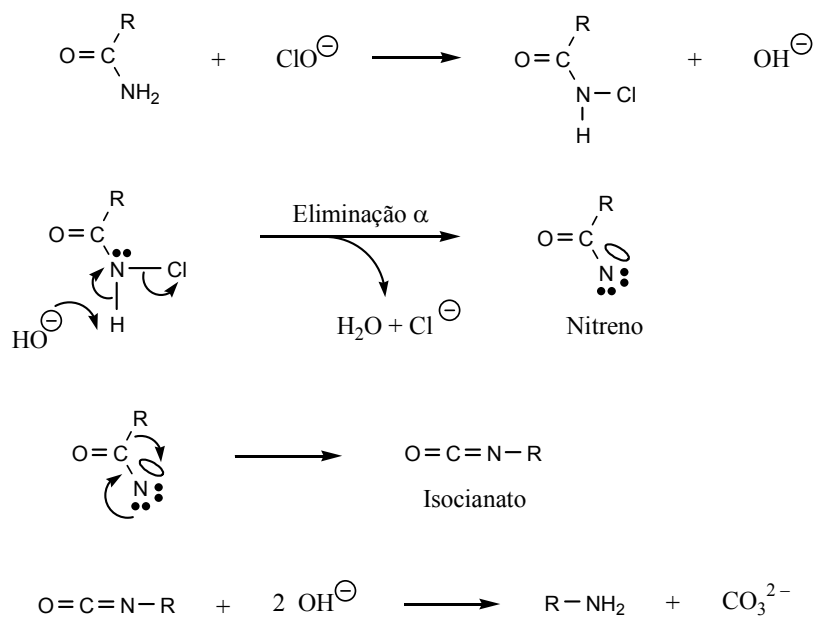
As amidas, quando tratadas com hipohalitos, sofrem um rearranjo que resulta em perda de um átomo de carbono, com formação de uma amina.

**esquema 2.9.53. Rearranjo de Hofmann**

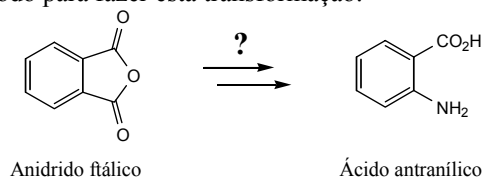
O mecanismo desta reação pode lhe parecer um pouco estranho porque envolve a formação de um *nitreno*, um intermediário muito reativo semelhante ao *carbeno*.¹⁶³ Lembrando que soluções aquosas de hipohalitos correspondem a um equilíbrio em que estão presentes o halogênio e base, você poderá compreender o mecanismo a seguir sem maiores dificuldades.

¹⁶³ Carbenos têm um átomo de carbono com um sexteto eletrônico; como já tivemos oportunidade de ver, sua estrutura é de um átomo de carbono di-substituído tendo um par de elétrons não ligante e um orbital vazio. O nitreno é análogo, com o átomo de nitrogênio mono-substituído e tendo dois pares de elétrons não ligantes e um orbital vazio.



**Esquema 2.9.54. Mecanismo do rearranjo de Hofmann**

Problema 2.9.13. Foi mencionado anteriormente que o anidrido ftálico é matéria prima para produção do corante conhecido como *indigo*. Para produzir indigo precisamos converter o anidrido ftálico em ácido antranílico. Proponha um método para fazer esta transformação.



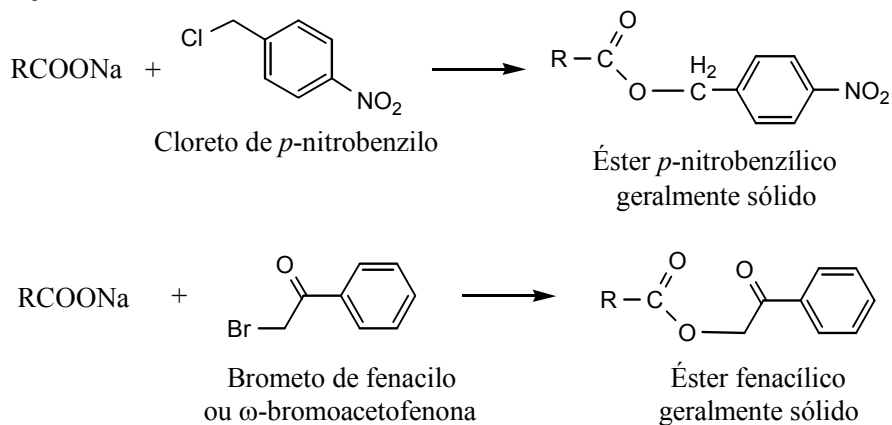
Análise dos Ácidos Carboxílicos

*

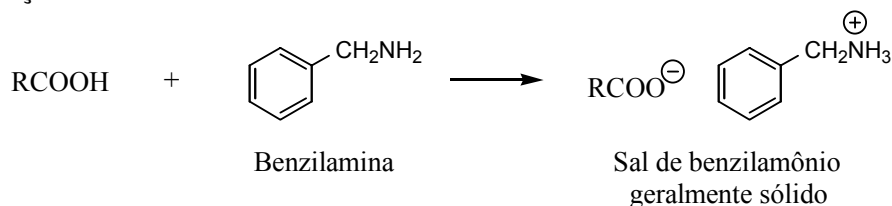
1. Acidez

- ♦ Torna azul o vermelho congo
- ♦ Reação com NaHCO_3
- ♦ Equivalente de neutralização

2. Formação de ésteres sólidos



3. Formação de sais de amônio sólidos



Esquema 2.9.55. Alguns métodos para analisar ácidos carboxílicos

A maneira mais simples de reconhecer um ácido carboxílico é por suas propriedades ácidas. Com indicador vermelho congo normalmente se pode reconhecer o ácido, que faz o indicador ficar azul. Além disso, em sua maioria, os ácidos carboxílicos não são muito solúveis em água (naturalmente temos que excluir os ácidos fórmico, acético e alguns outros dessa argumentação), mas seus sais de sódio são muito solúveis, e podem ser facilmente formados tratando o ácido carboxílico com NaHCO_3 (que não forma sais dos fenóis normais). Assim, se um composto orgânico é pouco solúvel em água mas é bem solúvel em solução aquosa de bicarbonato de sódio, o composto é, muito provavelmente, um ácido carboxílico.

É possível fazer também vários derivados sólidos de ácidos carboxílicos. Alguns exemplos estão mostrados no esquema 2.9.55.

Não há testes muito práticos e simples para os derivados de ácidos carboxílicos, que são muito melhor analisados por métodos espectroscópicos como veremos depois.

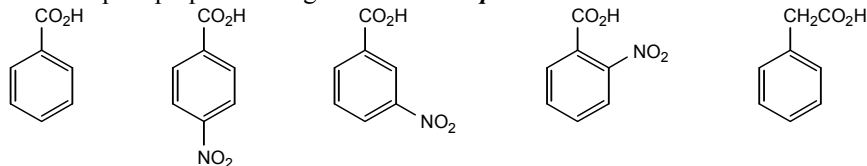
Diremos apenas que os cloretos de acilo e os anidridos podem ser facilmente confundidos com ácidos carboxílicos, pois fazem muitas reações de forma semelhante e são, freqüentemente, facilmente hidrolisados quando colocados em água; isto leva à formação do ácido carboxílico que, evidentemente, passa a mostrar todas as reações dos ácidos.

Já os ésteres e as amidas não se hidrolisam tão facilmente, em geral requerendo tratamento prolongado e a quente para resultarem em ácidos.

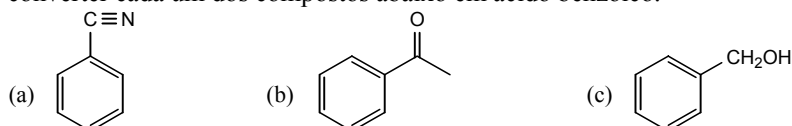
Problemas

1. Anidrido ftálico teria algo a ver com fenolftaleína? Faça uma pesquisa bibliográfica.

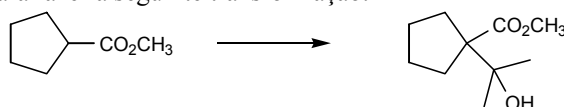
2. Proponha métodos para preparar os seguintes ácidos *a partir de tolueno*.



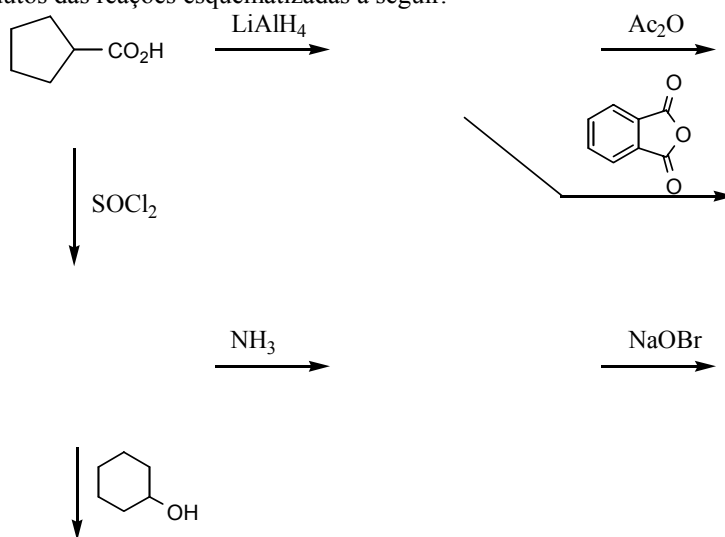
3. Mostre como converter cada um dos compostos abaixo em ácido benzóico.



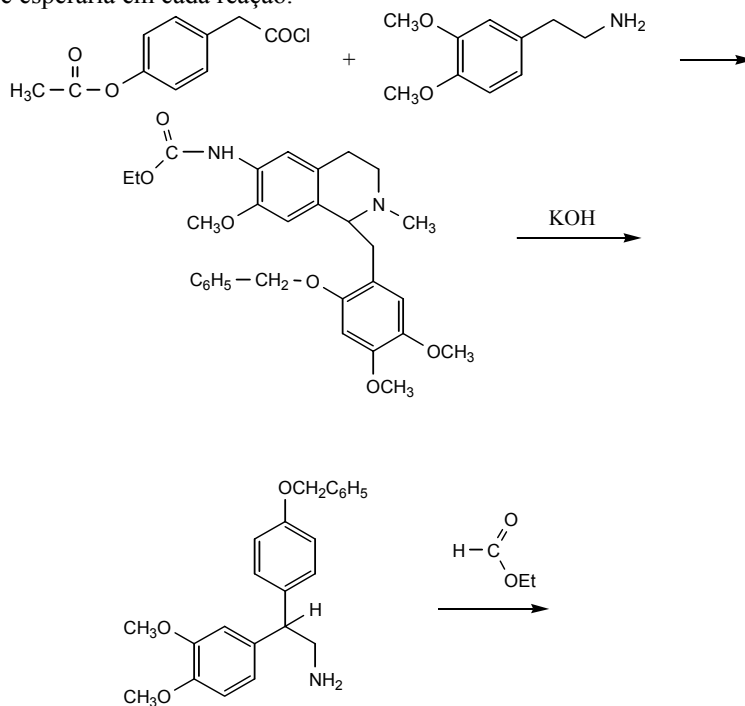
4. Proponha um método para fazer a seguinte transformação:



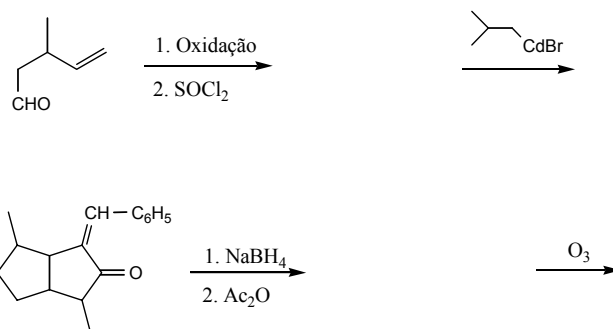
5. Escreva os produtos das reações esquematizadas a seguir.

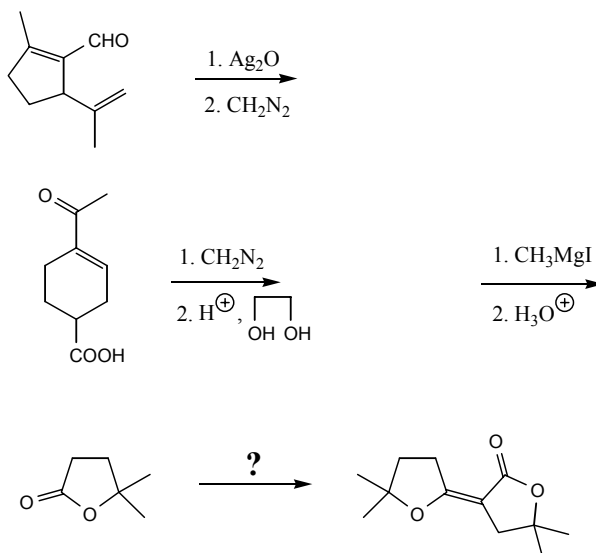


6. As seguintes reações foram usadas como etapas de sínteses de alcalóides. Escreva as fórmulas dos produtos que você esperaria em cada reação.



7. As reações a seguir são etapas de sínteses de terpenos. Complete.



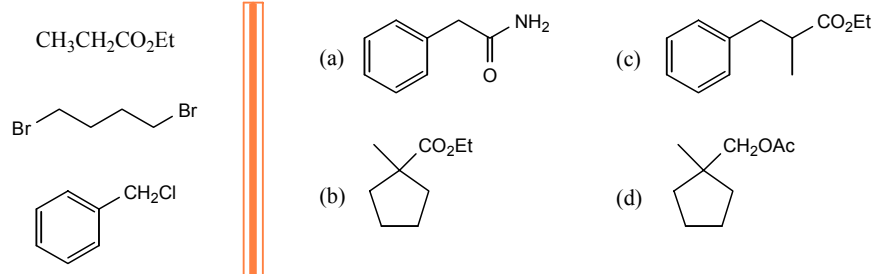


8. Coloque os compostos abaixo em ordem de acidez crescente.



9. Quando se prepara um éster refluxando um ácido carboxílico com um álcool (por exemplo, metanol) na presença de ácido sulfúrico, é comum que o produto bruto final (após extrair com éter e lavar a solução orgânica com água) contenha um pouco do ácido carboxílico misturado no éster. Como você faria para remover esse ácido carboxílico do éster?

10. Proponha sínteses para os compostos à direita, dispondo dos compostos à esquerda (use os reagentes que precisar).



Capítulo 2.10

Aminas

Assim como os ácidos carboxílicos são ácidos bem mais fortes do que a grande maioria dos outros compostos orgânicos, as **aminas** são bases muito mais fortes do que éteres, álcoois, fenóis, haletos, etc. Várias aminas de origem natural (encontradas em plantas, principalmente) são denominadas **alcalóides** devido a suas propriedades pronunciadamente básicas.

Neste ponto de seus estudos, você deverá achar muito instrutivo fazer uma revisão das propriedades dos compostos orgânicos que já estudamos sob o ponto de vista de sua *acidez* e *basicidade*. Lembre-se, antes, que *basicidade* para compostos orgânicos não se refere à definição de Arrhenius (há um número muito reduzido de compostos orgânicos capazes de fornecer OH^- , a não ser indiretamente¹⁶⁴) mas sim à definição de Brønsted-Lowry ou, o que é a “mesma coisa” para bases, à definição de Lewis: as bases seriam substâncias que podem doar um par de elétrons para fazer uma ligação covalente com um ácido.

Já a *acidez* para compostos orgânicos tanto pode se referir à capacidade de doar H^+ (Arrhenius e Brønsted-Lowry) como à capacidade de receber um par de elétrons para fazer uma ligação covalente (Lewis).

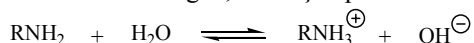
A basicidade dos compostos orgânicos provém então da presença de elementos que têm pares de elétrons não ligados (N, O, Hal, S, etc.) **ou de ligações π** (olefinas, acetilenos, aromáticos, etc.). Os mais básicos dentre esses são aqueles que têm pares de elétrons bem disponíveis; o nitrogênio, sendo comparativamente pouco eletronegativo, traz geralmente maior basicidade aos compostos que o contêm.

A acidez como capacidade para doar H^+ já foi discutida no capítulo anterior (veja); já a acidez do tipo Lewis provém geralmente da existência de um elemento Y bem eletronegativo ligado ao carbono; a polarização e a relativa facilidade da quebra heterolítica da ligação (σ ou π) $\text{C} - \text{Y}$, com os elétrons da ligação tendendo a ficar com o elemento Y, conferem caráter de ácido de Lewis ao carbono.

Se você tiver dificuldade de compreender o que foi dito acima, está urgentemente precisando re-estudar as definições de ácidos e bases, assim como as propriedades dos compostos que já vimos e que estão espalhadas pelos capítulos 2.1 a 2.9. **Não se iluda**, não é possível compreender a química orgânica sem ter um conhecimento sólido sobre esses aspectos.

Especialmente importante é compreender que vários desses compostos podem se comportar **como ácidos ou como bases**, dependendo da natureza do reagente com que entram em contato.

¹⁶⁴ “Indiretamente” aqui significa que OH^- provém não do composto orgânico em questão, mas de outra substância: a água é a “outra substância” mais comum. Aminas, por exemplo, não podem fornecer OH^- pois nem têm oxigênio; mas se dissolvidas em água, a solução pode fornecer OH^- **proveniente da água**:



Um exemplo de compostos orgânicos que podem fornecer OH^- diretamente seriam os hidróxidos de amônio quaternários, $\text{R}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$.

Podemos, em princípio, considerar as aminas como derivados da amônia (NH_3), em que um ou mais hidrogênios foram substituídos por grupos R ou Ar. Podemos compreender que as aminas são bem mais básicas do que os álcoois ou éteres, por exemplo, porque o nitrogênio é menos eletronegativo do que o oxigênio e, por isso, pode ceder seu par de elétrons não ligantes com maior facilidade.

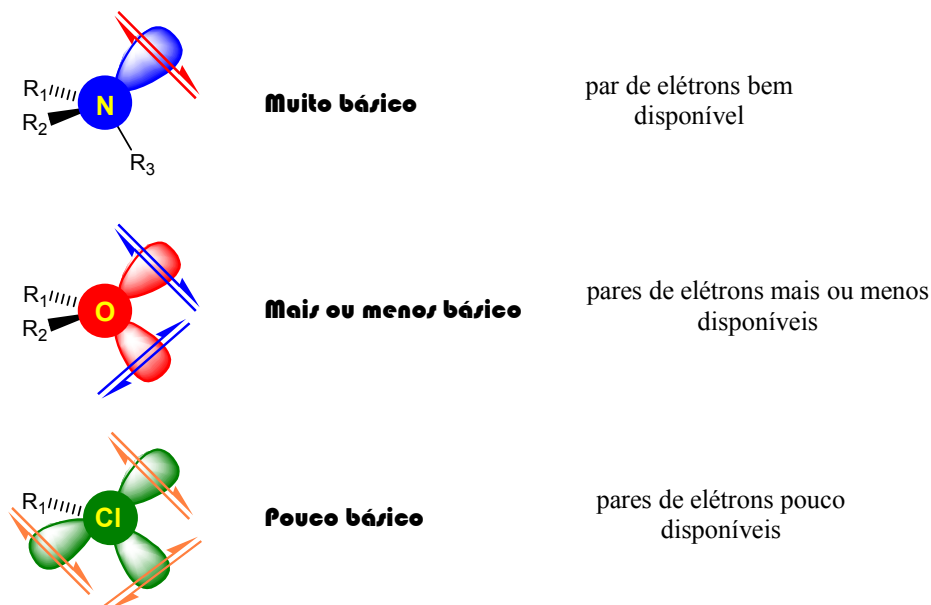
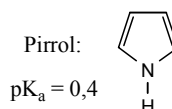
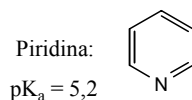


Figura 2.10.1. Basicidade comparativa entre aminas e outros compostos orgânicos

Um aspecto curioso, quando comparamos compostos de nitrogênio com compostos de oxigênio, é o seguinte: as diferenças de propriedades entre éteres, álcoois e fenóis são suficientemente grandes para que os químicos (da época) achassem que valeria a pena classificar esses compostos como funções diferentes (álcoois, fenóis, éteres); as diferenças de propriedades entre aminas primárias, secundárias e terciárias, por outro lado, são menores, e os químicos (da época) concluíram que pertenciam a uma única função, com subdivisões. A razão principal para isto está na diferença de acidez entre o hidrogênio ligado a oxigênio e o hidrogênio ligado a nitrogênio: fenóis são bem mais ácidos do que álcoois, que são bem mais ácidos do que éteres; já o hidrogênio ligado a nitrogênio é bem menos ácido, e as diferenças de acidez (do hidrogênio) entre aminas aromáticas, alifáticas, primárias, secundárias ou terciárias parecem menores ou, sob certos aspectos, irrelevantes.

Problema 2.10.1. Piridina e pirrol são aminas cíclicas que você poderia pensar que são muito semelhantes, a partir de um exame superficial de suas fórmulas.



No entanto, a piridina é bem mais básica do que o pirrol. Por quê será?

Você certamente já conhece a importância dos aminoácidos (componentes das proteínas) e das bases nitrogenadas adenina, guanina, citosina, timina e uracil (componentes do RNA e do DNA) para os seres vivos.

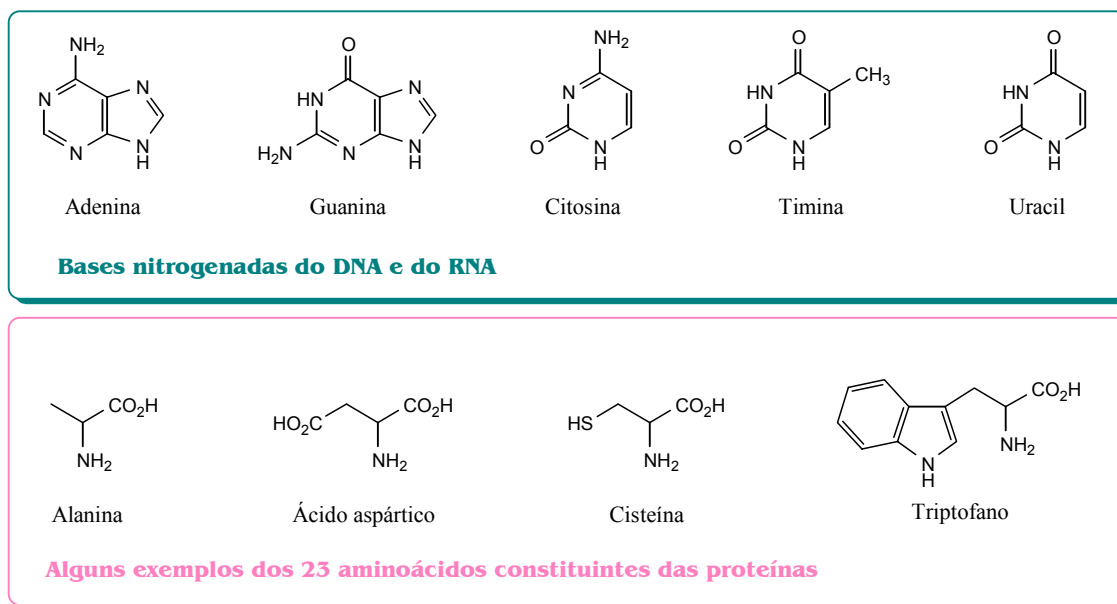


Figura 2.10.2. Compostos nitrogenados constituintes de substâncias existentes em todos os seres vivos

É natural, portanto, que algumas amins se formem durante a decomposição de material orgânico (*orgânico* no sentido de que provém de seres vivos) como carnes e peixes mortos. O cheiro de ovos podres é devido principalmente ao gás sulfídrico (H_2S) e outros sulfetos orgânicos, mas carnes e peixes em decomposição devem seu mau cheiro principalmente a amins cujos maravilhosos nomes (putrescina e cadaverina, por exemplo) já sugerem o seu cheiro. Mesmo amins simples como metilamina, dietilamina, etc., têm “cheiro de peixe” (talvez melhor descrito como “cheiro de peixe estragado”), enquanto outras amins mais complicadas, como indol e escatol, têm desagradável odor fecal.

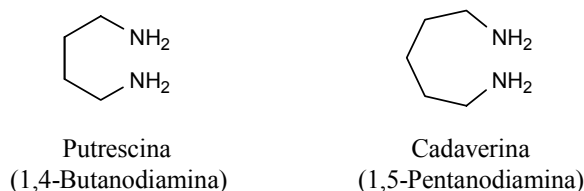


Figura 2.10.3. Amins encontradas em carnes em decomposição

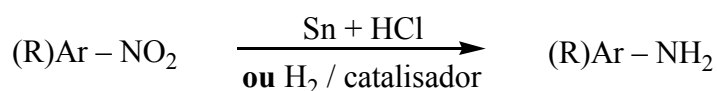
Problema 2.10.2. A putrescina forma-se principalmente por decomposição do aminoácido arginina (descarboxilação e hidrólise), e a cadaverina forma-se por decomposição do aminoácido lisina. Faça uma pesquisa bibliográfica, encontre as fórmulas desses aminoácidos e proponha alguma forma de explicação para a formação das amins.

Dai, vemos que as amins têm feito parte do cotidiano dos seres humanos desde tempos imemoriais, mesmo que não tivéssemos consciência de sua estrutura e propriedades. No entanto, parece que as pessoas têm grande habilidade para inventar soluções mesmo sem conhecer detalhes químicos, como mostra o antigo costume de “temperar” peixes com suco de limão: o suco de limão é ácido (contém ácido cítrico) e forma sais pouco voláteis e relativamente inodoros com as amins que conferem aos peixes seu característico cheiro enjoado.

A primeira síntese de uma amina, com a devida caracterização, foi feita em 1849 por Wurtz, o mesmo Wurtz que você já conhece (de onde mesmo?). Wurtz sintetizou a etilamina, e Hofmann pouco mais tarde sintetizou grande número de aminas.

Preparação das Aminas

1. Redução de nitrocompostos

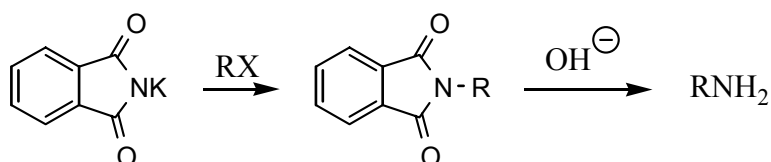


2. Substituição nucleofílica em haletos

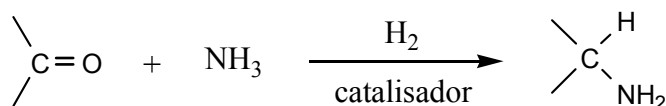
a) Haletos de alquilo + amônia ou aminas



b) Síntese de Gabriel

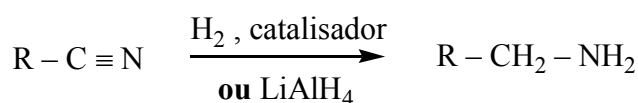


3. Aminação redutora

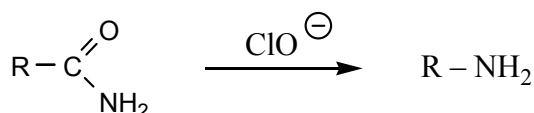


Variação: reação de Leuckart-Wallach

4. Redução de nitrilas, amidas, oximas



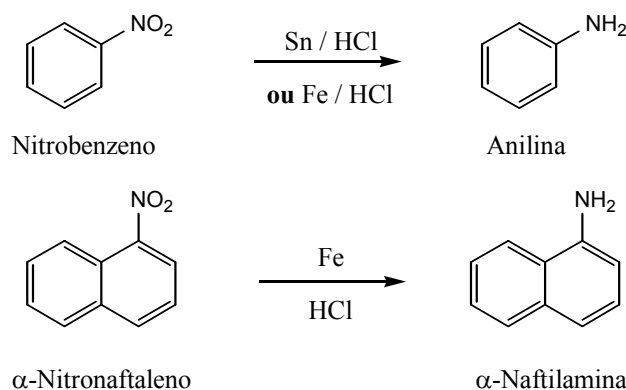
5. Degradação de Hofmann



Esquema 2.10.1. Alguns métodos de preparação de aminas

Redução de nitrocompostos

Como você viu no capítulo de compostos aromáticos, a preparação de nitrocompostos aromáticos¹⁶⁵ é, em geral, simples: por tratamento de um composto aromático com ácido nítrico/ácido sulfúrico já se obtêm produtos nitrados com facilidade e bom rendimento. A redução desses materiais constitui o método mais simples e conveniente de preparar aminas aromáticas.



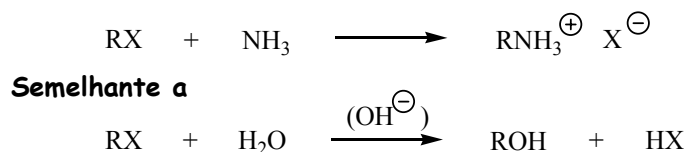
Esquema 2.10.2. Redução de nitrocompostos

Muitos agentes redutores podem ser usados; vários metais com HCl, ou hidrogênio com catalisadores vários, etc. Os hidretos metálicos como LiAlH_4 , porém, ou não reagem bem ou dão misturas de produtos; apenas para nitrocompostos *alifáticos* é que há casos em que os hidretos são úteis.

Se você for efetivamente fazer uma redução com metal e ácido, não se esqueça de que as aminas, em meio ácido, ficam sob a forma de sais de amônio; é preciso neutralizar com base antes de extrair.

Haleto de alquila + amônia ou aminas

Trata-se de simples substituição nucleofílica, semelhante à que ocorre na hidrólise dos haleto de alquila. A amônia e as aminas são nucleófilos fortes que podem facilmente atacar os haleto de alquila formando aminas.



Esquema 2.10.3. Comparação entre substituições nucleofílicas

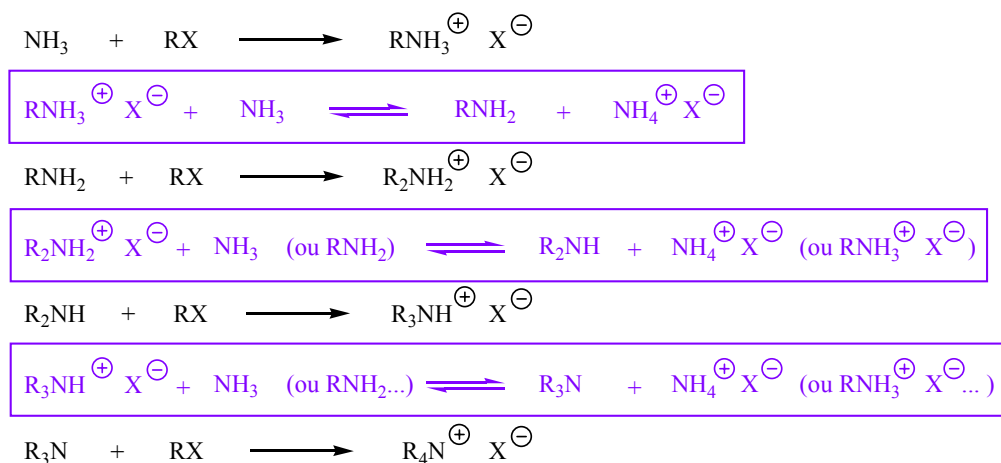
A semelhança entre as duas reações estende-se a outros aspectos: funcionam bem com haleto primários, mas os haleto terciários resultam em alta porcentagem de eliminação.

¹⁶⁵ Existem também nitrocompostos alifáticos, se bem que eles são normalmente menos populares do que os aromáticos. Os nitrocompostos alifáticos podem ser preparados por nitratação de alcanos com ácido nítrico a 400 °C (semelhante à cloração de alcanos, geralmente útil apenas como processo industrial), por substituição nucleofílica, com nitritos, em haleto de alquila, por oxidação de certas aminas primárias, etc.

$\text{RH} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{400\text{ }^\circ\text{C}} \text{R-NO}_2$ $\text{RX} + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{R-NO}_2$ $\text{R}_3\text{C-NH}_2 \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{R}_3\text{C-NO}_2$

Há, porém, diferenças muito importantes que mudam radicalmente alguns aspectos fundamentais: a principal dessas diferenças é que as aminas ***são muito mais nucleofílicas do que os álcoois***, o que faz com que as aminas formadas também possam reagir com os haletos de alquila, levando a aminas cada vez mais substituídas.

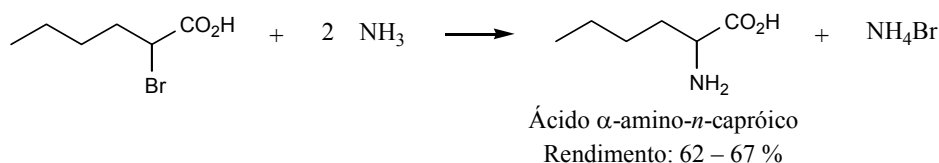
Isto pode lhe parecer confuso porque o produto escrito no esquema 2.10.3 é um sal de amônio (***não*** nucleofílico); não se esqueça, porém, que durante a reação temos ainda amônia presente, podendo claramente estabelecer o equilíbrio indicado no esquema 2.10.4 e deixando uma concentração razoável de amina para reagir com o haleto de alquila.



Esquema 2.10.4. Substituições e equilíbrios ácido-base

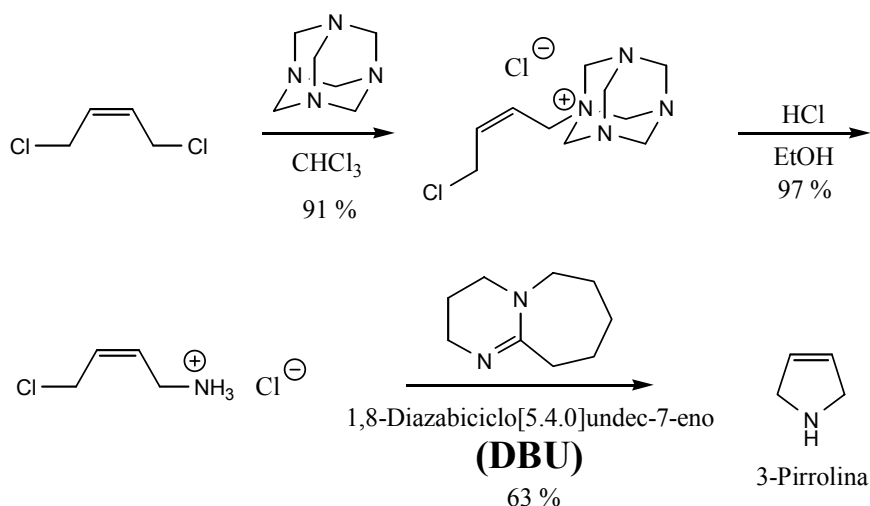
Claramente, as reações de equilíbrio ácido base (assinaladas no esquema) podem ocorrer entre qualquer sal de amônio e qualquer amina ou amônia existentes no meio.

A conclusão é que, do ponto de vista ***preparativo***, a utilidade desta reação é limitada: é muito útil se quisermos fazer uma alquilação ***exaustiva***, isto é, se quisermos obter o sal de amônio quaternário $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$; para os outros casos, precisamos utilizar ***grande excesso*** de amônia (para preparar aminas primárias) ou de amina (para preparar aminas secundárias ou terciárias). O excesso faz com que as reações “secundárias” tenham uma importância menor, mas elas sempre ocorrem, diminuindo o rendimento do produto desejado. Como exemplo, considere o experimento de Werner em que uma solução saturada de amônia em etanol foi tratada com brometo de etilo em uma proporção molar de 16 : 1 (grande excesso de amônia): o rendimento de etilamina foi de apenas 34 %. Em alguns casos, porém, a reação dá bons resultados. O exemplo do esquema 2.10.5 foi retirado de *Organic Syntheses Coll. Vol. 1*.



Esquema 2.10.5. Exemplo favorável de substituição simples

Existem também muitas variações que se utilizam de propriedades especiais de certos compostos. Veja a síntese seguinte que usa hexametenotetramina para fazer uma amina primária a partir de um haleto alílico, que depois é ciclizado (*Organic Syntheses Coll. Vol. 9*).



Esquema 2.10.6. Síntese de 3-pirrolina

Observação: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) são bases muito úteis em síntese orgânica, que podem substituir com grande vantagem outras bases normalmente usadas como piridina, etc., em várias reações. A figura a seguir mostra algumas bases nitrogenadas muito utilizadas como reagentes em síntese orgânica.

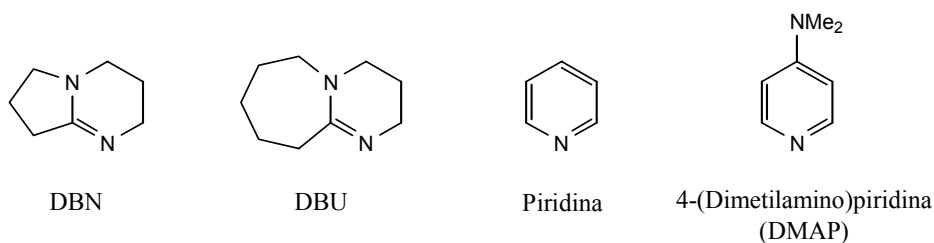
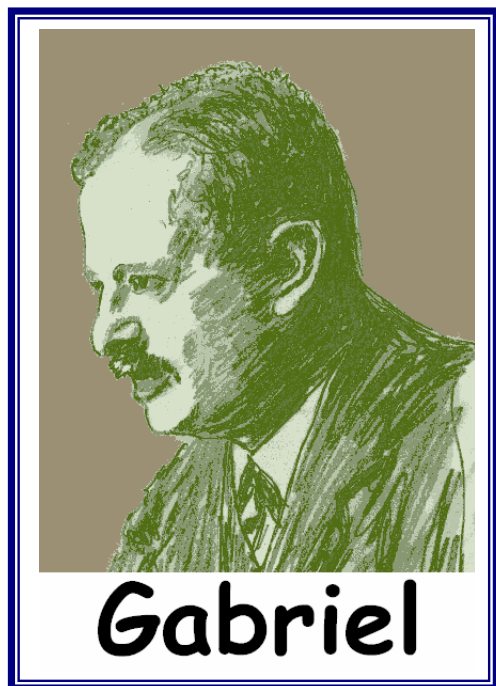


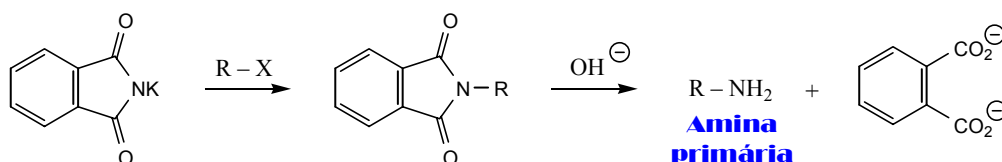
Figura 2.10.4. Bases orgânicas usadas como reagentes



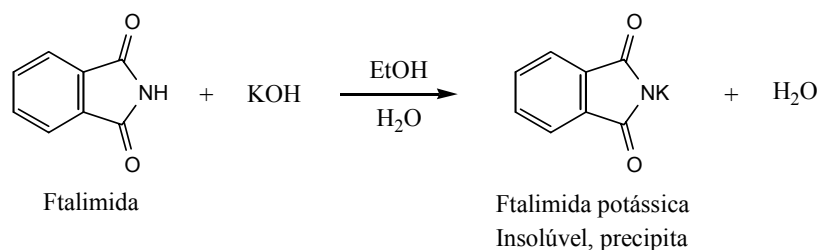
Síntese de Gabriel

A síntese de Gabriel¹⁶⁶, descrita em sua publicação de 1887, é uma maneira engenhosa de evitar essa tendência que as amins têm para a poli-alquilação: Gabriel reagiu a ftalimida potássica (sal de potássio da ftalimida) com um haleto de alquila; como o nitrogênio pertence a uma imida, está ligado a duas “carbonilas” e só pode reagir com **uma** molécula de haleto. Consegue-se assim um bom rendimento na síntese de **aminas primárias**, que são obtidas sem contaminação de amins superiores.

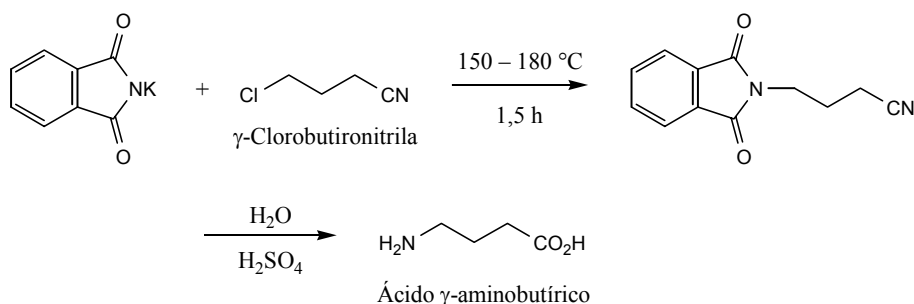
¹⁶⁶ Siegmund Gabriel, 1851-1924, químico alemão. Estudou com o famoso químico Robert Wilhelm Eberhard Bunsen.

**Esquema 2.10.7. Síntese de Gabriel**

A ftalimida potássica pode ser preparada simplesmente vertendo uma solução quente de ftalimida em etanol sobre uma solução concentrada de hidróxido de potássio em água; a ftalimida potássica precipita e pode ser separada por filtração, lavada e secada ao ar (é uma substância estável). Esta preparação, resumida no esquema 2.10.8, está descrita em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1*.

**Esquema 2.10.8. Preparação de ftalimida potássica**

Veja no esquema 2.10.9 a preparação do ácido γ -aminobutírico, descrita em *Organic Syntheses Coll. Vol. 2*, que envolve reações que você já conhece bem.

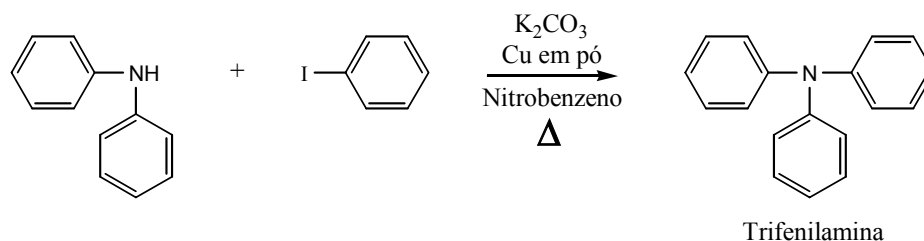
**Esquema 2.10.9. Preparação de ácido γ -aminobutírico**

Problema 2.10.3. Tente imaginar um método para preparar a γ -clorobutironitrila, utilizada na síntese do esquema 2.10.9, a partir de $\text{HO} - (\text{CH}_2)_3 - \text{OH}$.

Haletos de arilo

Apenas de passagem, vamos lembrar que haletos de arilo não são bons substratos para substituição nucleofílica. A substituição nucleofílica em aromáticos geralmente só pode ser feita quando o anel contém vários grupos fortemente captadores de elétrons, em posições apropriadas; ou então sob condições muito severas (você se lembra da fusão de sulfonatos com KOH para preparar fenóis?).

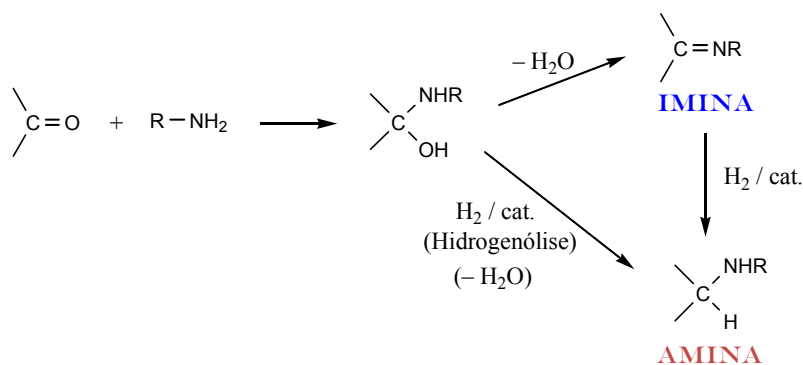
No entanto já vimos também a reação de Ullmann para preparar éteres diarílicos, onde um haleto de arilo é ativado por cobre metálico para reagir com um fenolato. Um truque semelhante pode permitir a formação de aminas aromáticas, como mostra o exemplo do esquema 2.10.10, de *Organic Syntheses Coll. Vol. 1*.



Esquema 2.10.10. Preparação de trifenilamina

Aminação redutora¹⁶⁷

Aldeídos e cetonas, quando tratados com amônia ou aminas primárias ou secundárias *na presença de um agente redutor*, formam aminas, num processo conhecido como *aminação redutora* ou como *alquilação redutora de amônia ou aminas*. Hidrogênio com catalisador é muito freqüentemente o “agente redutor” utilizado; a reação pode ser interpretada formalmente da maneira resumida no esquema 2.10.11, que provavelmente corresponde de fato ao que acontece na realidade.



Esquema 2.10.11. Aminação redutora

Observe bem que há dois caminhos possíveis para a reação, mas apenas para amônia e aminas primárias. *Quando se usa uma amina secundária, só um dos caminhos é possível* (qual?).

Apesar de ser possível também (como no caso da reação de amônia e aminas com haletos) a ocorrência de reações secundárias entre as aminas formadas e o composto carbonílico (aldeído ou cetona), esta reação dá resultados geralmente melhores.

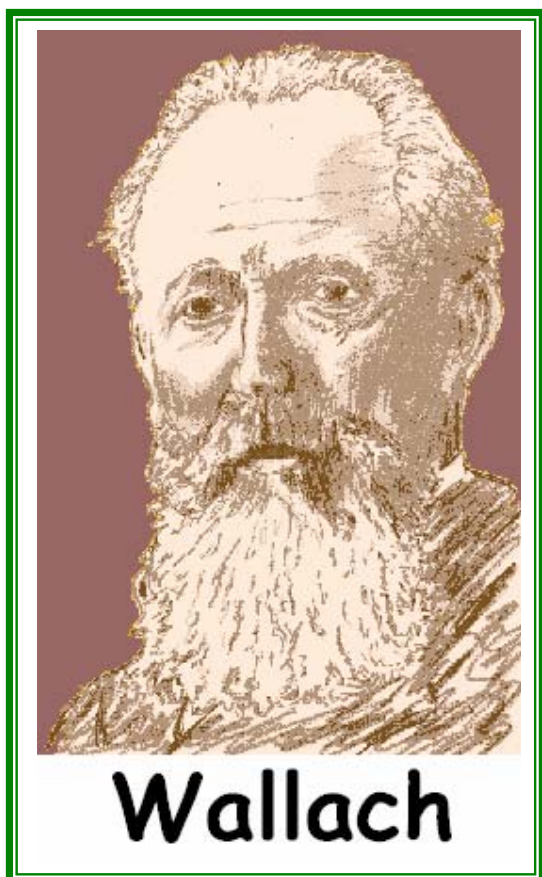
Há um grande número de variações, com utilização de muitos reagentes redutores diferentes: Zn + HCl, NaBH₄, NaBH₃CN são exemplos.

Um agente redutor muito incomum mas que dá bons resultados neste tipo de reação é o *ácido fórmico*. No processo de redução o ácido fórmico é oxidado a CO₂. Estas reações são chamadas genericamente de “reações de Leuckart¹⁶⁸ – Wallach¹⁶⁹”, se bem que alguns autores distinguem aquelas que usam ácido fórmico das que usam sais de amônio, e denominam diferentemente (umas seriam reações de Leuckart, outras

¹⁶⁷ É também usada a expressão *aminação redutiva*, mais semelhante à expressão inglesa *reductive amination*.

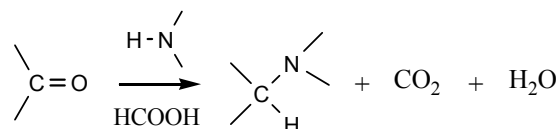
¹⁶⁸ Rudolf Leuckart (1854-1889), químico alemão, foi aluno de Kolbe e trabalhou na Universidade de Göttingen.

¹⁶⁹ Otto Wallach (1847-1931), químico alemão que ganhou o prêmio Nobel de 1910. Estudou química com Wöhler, Fittig e Hübner e trabalhou em vários lugares, inclusive em Bonn com Kekulé. Pesquisou em muitos campos diferentes, mas seu trabalho mais significativo (o que lhe rendeu o prêmio Nobel) foi sobre a estrutura de terpenos.



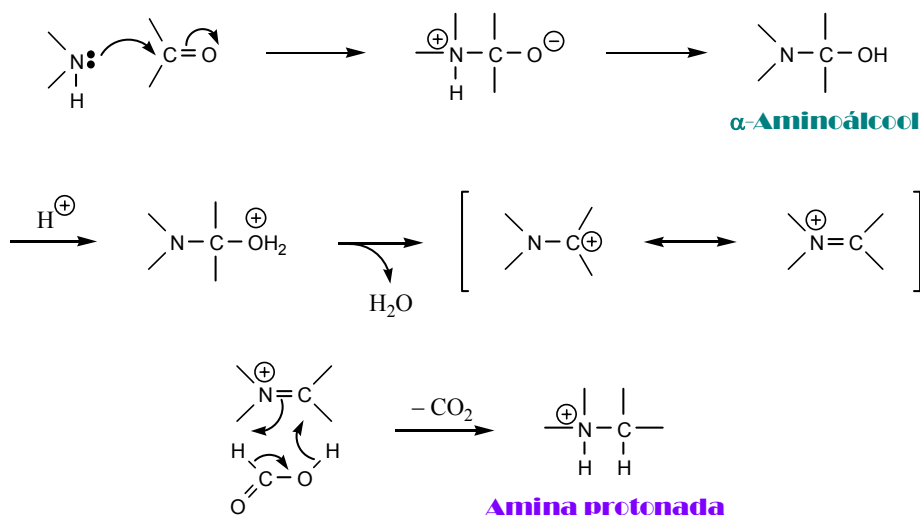
seriam reações de Wallach, etc.). Na essência, essas reações são todas muito semelhantes e não vemos razão para ficar fazendo tais distinções.

O procedimento geral consiste em tratar um aldeído ou cetona com amônia ou aminas primárias ou secundárias na presença de ácido fórmico. Naturalmente pode-se usar também o sal de amônio (do ácido fórmico) correspondente.



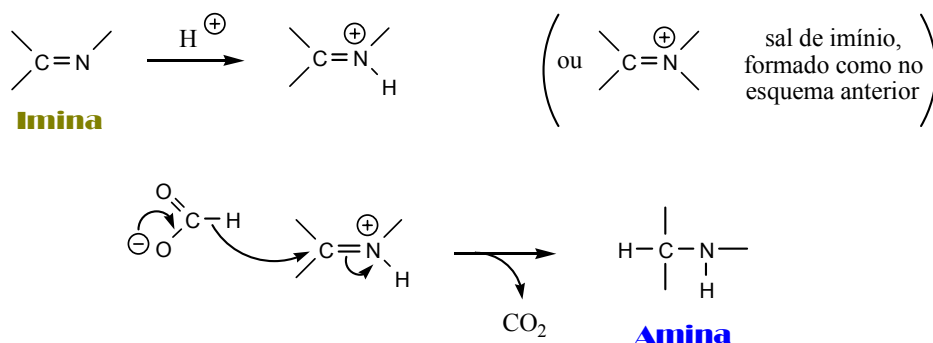
Esquema 2.10.12. Reação de Leuckart-Wallach

O mecanismo da reação é “normal” até a formação do α -aminoálcool; este pode sofrer protonação no oxigênio do álcool, perdendo água e formando o carbocátion estabilizado pelo par de elétrons do nitrogênio, que então é reduzido pelo ácido fórmico.



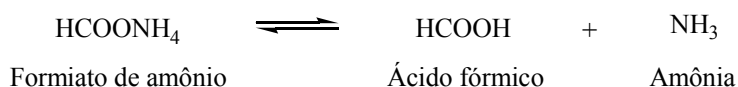
Esquema 2.10.13. Um dos mecanismos possíveis para a reação de Leuckart-Wallach

Neste mecanismo é suposta uma reação pericíclica com transferência de dois hidrogênios do ácido fórmico em uma única etapa. Mas isto é ainda matéria de discussão e controvérsias. Uma outra possibilidade seria a efetiva formação da imina (ou do sal de imínio, no caso da amina usada ser secundária), que seria protonada (se fosse imina) e receberia um hidreto proveniente do ânion formiato, como mostrado no esquema 2.10.14.



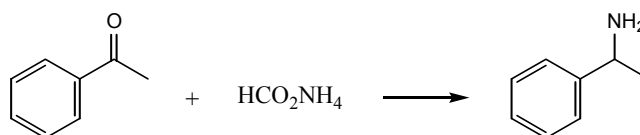
Esquema 2.10.14. Outra possibilidade para o mecanismo

Quando se usa um formiato de amônio como reagente, basta lembrar que o sal pode se dissociar da forma resumida no esquema 2.10.15, fornecendo a amina (ou amônia) e o ácido fórmico necessários para a reação.



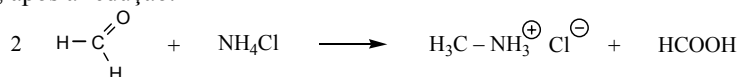
Esquema 2.10.15. Dissociação de formiato de amônio

Para encerrar, no esquema 2.10.16 está um exemplo de amina preparada por este processo.

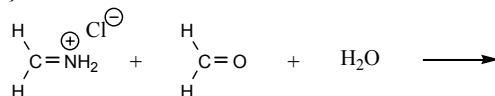


Esquema 2.10.16. Exemplo de reação de Leuckart-Wallach

Problema 2.10.4. Um método para preparar metilamina consiste em aquecer uma mistura de NH_4Cl e formaldeído. Neste processo forma-se o cloridrato (sal de HCl) da metilamina e **ácido fórmico**. Observe a ironia da coisa: o ácido fórmico, que é o agente redutor nas reações de Leuckart-Wallach, aqui é o produto de reação, após a redução.



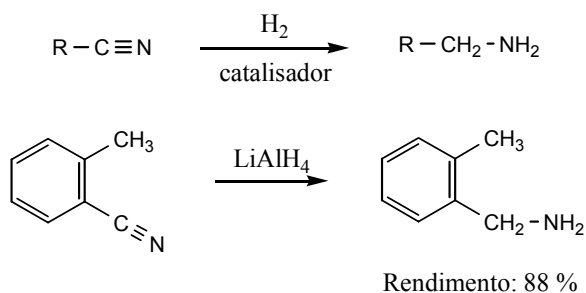
Você seria capaz de imaginar como poderia ocorrer tal redução? Sugestão: considere a reação abaixo; você se lembra da reação de Cannizzaro?



Redução de nitrilas, amidas, oximas

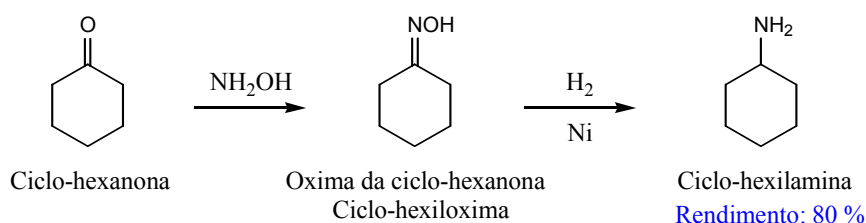
Após os malabarismos da seção precedente, você provavelmente vai se sentir aliviado por voltar a pôr os pés no chão ao estudar estas reações relativamente simples.

As nitrilas podem ser reduzidas, como os alcinos, por hidrogênio e catalisador. Diferentemente dos alcinos, porém, as nitrilas têm sua tripla facilmente polarizável, por isso aceitam com facilidade a adição de nucleófilos: podem, conseqüentemente, ser facilmente reduzidas com hidretos metálicos também.

**Esquema 2.10.17. Redução de nitrilas**

A redução de amidas já foi vista no capítulo anterior, apenas reveja.

A redução de oximas tem bastante importância porque as oximas podem ser facilmente obtidas por tratamento de compostos carbonílicos com hidroxilamina.

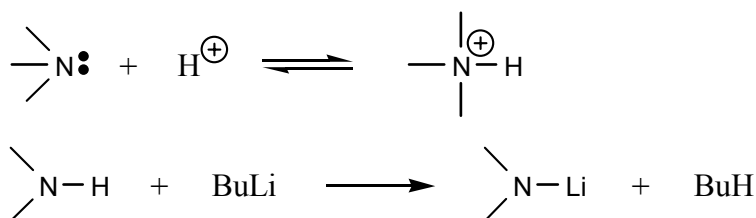
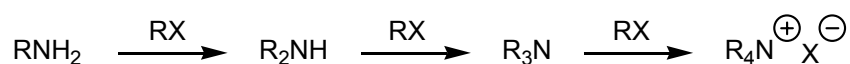
**Esquema 2.10.18. Redução de oxima**

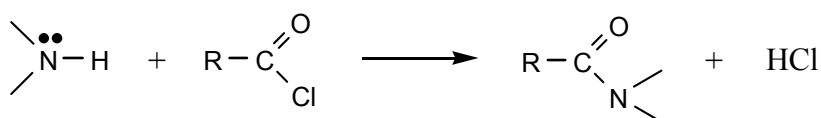
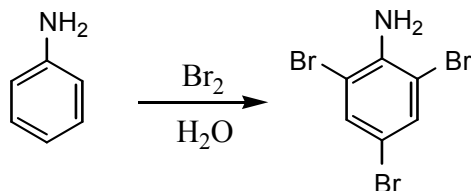
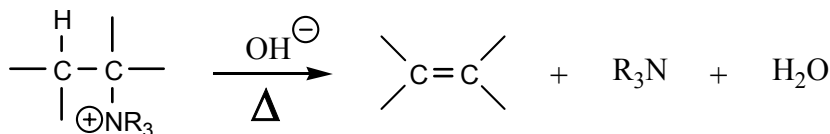
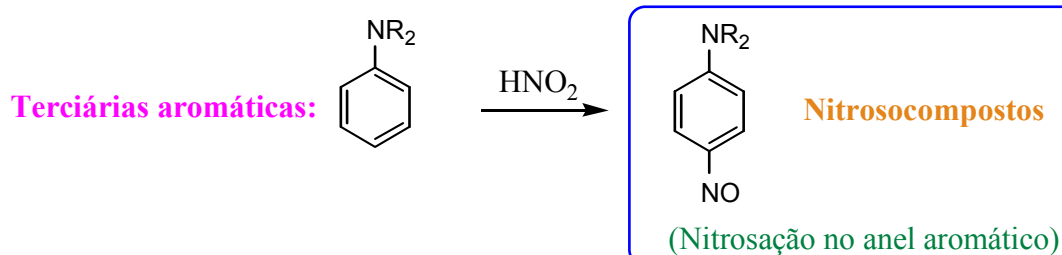
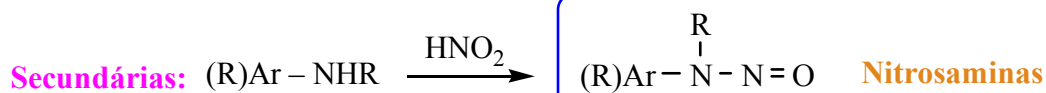
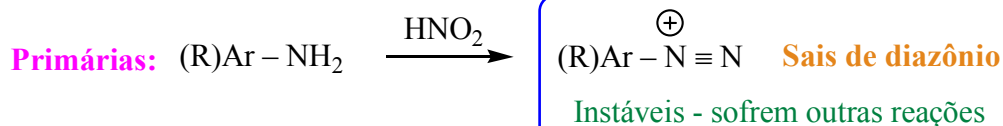
Também as oximas podem ser reduzidas com vários hidretos metálicos.

Questão para reflexão: considerando a reação global e comparando apenas materiais de partida e produtos, a redução de oximas é equivalente a qual dos processos que vimos anteriormente?

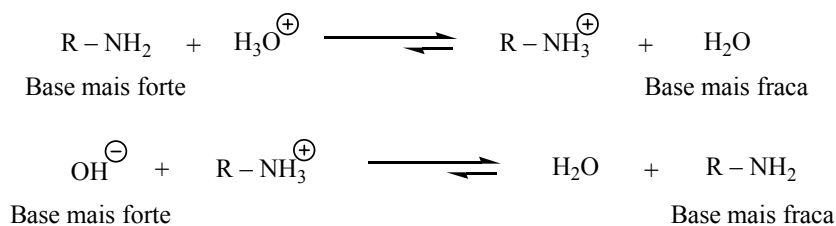
Degradação de Hofmann

Já vimos esta reação no capítulo anterior, e nada há a acrescentar aqui. Não interprete isto incorretamente: esta reação é muito importante sob vários aspectos, e você deve ir revê-la para manter seus pontos principais na memória.

Reações das Aminas**1. Basicidade e acidez****2. Alquilação**

3. Conversão em amidas**4. Ativação do anel aromático****5. Eliminação de Hofmann****6. Nitrosação****Esquema 2.10.19. Algumas reações das aminas****Basicidade e Acidez**

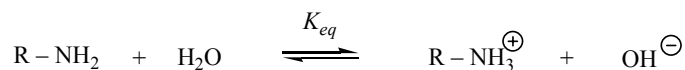
Como já dissemos antes, a basicidade é a característica mais marcante das aminas. Elas são, sob este aspecto, muito semelhantes à amônia (NH_3), tendo o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio muito acessível, formando facilmente ligações com vários ácidos de Lewis, inclusive, evidentemente, H^+ ; em reações em meio aquoso, as aminas mostram-se bem *mais básicas do que a água*, deslocando fortemente para a direita o equilíbrio mostrado na primeira equação do esquema 2.10.20. As aminas são, no entanto, *menos básicas do que o hidróxido*, como mostrado na segunda equação.

**Esquema 2.10.20. Equilíbrios ácido-base**

Problema 2.10.5. Baseado no esquema 2.10.20 você pode imaginar um processo para isolar a amina de uma mistura contendo uma amina, um alcano, um haleto de alquila, um álcool e um éter? Presuma que as moléculas orgânicas são todas suficientemente grandes para serem praticamente insolúveis em água.

A basicidade em termos quantitativos costuma ser um assunto um pouco penoso para vários estudantes, principalmente porque as constantes de acidez e basicidade parecem variar de maneira contrária uma à outra, causando muita confusão. Vamos tentar deixar este aspecto tão claro quanto possível.

Em meio aquoso, a basicidade pode ser julgada pela *constante de basicidade* K_b , que é definida da forma mostrada no esquema 2.10.21.

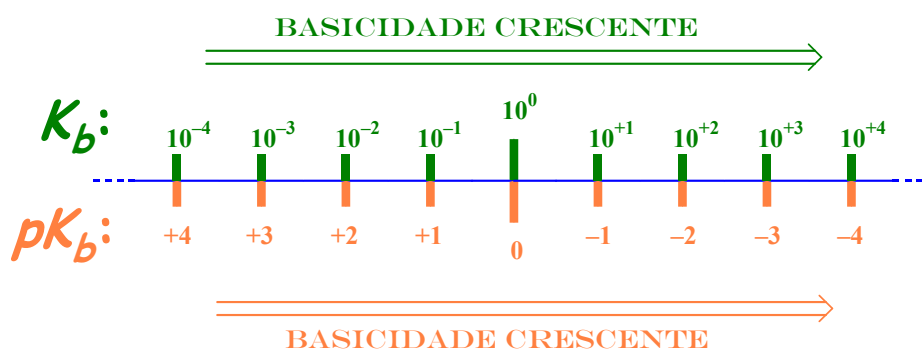


$$K_b = K_{eq} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Esquema 2.10.21. Definição de K_b

Dessas equações deve ser evidente para você que **quanto maior o valor de K_b , mais forte é a base**, da mesma forma que **quanto maior o valor de K_a , mais forte é o ácido**.

A primeira confusão começa quando vamos considerar os valores de pK_b e pK_a : ao tomar o logaritmo negativo de K_b ou K_a , o sentido fica invertido: quanto **menor** o valor de pK_b (ou pK_a), **mais forte é a base** (ou o ácido). Observe detalhadamente a figura 2.10.5, até sentir-se seguro de haver compreendido isto.



Da mesma forma que:

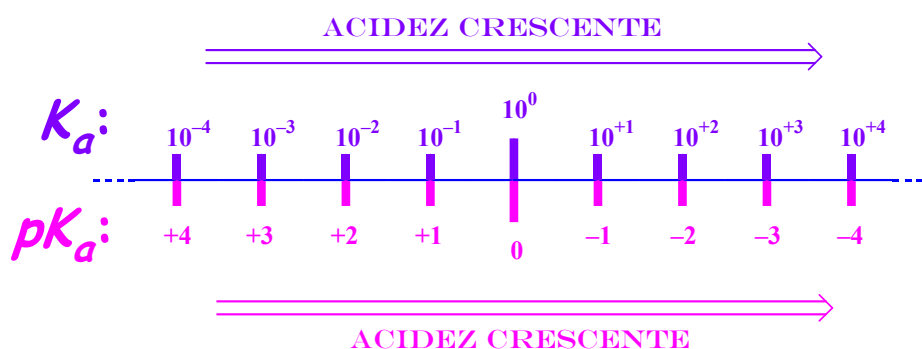
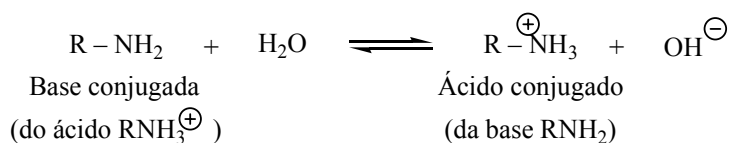


Figura 2.10.5. Comparação entre K_b (K_a) e pK_b (pK_a)

Assim deve ter ficado fácil para você julgar a força de um ácido pelo K_a ou pK_a , e a força de uma base pelo K_b ou pK_b . Resta, porém, resolver mais um problema: como julgar a força de uma base *pelo K_a ou pK_a* .

Conforme vimos quando estudamos os ácidos de Brønsted-Lowry, se utilizarmos o conceito de ácidos e bases **conjugados**, podemos julgar a força de uma base considerando o K_a ou o pK_a de seu ácido conjugado, porque **quanto mais forte o ácido conjugado, mais fraca é a base**.



Esquema 2.10.22. Recordando ácidos e bases conjugados

Observando o esquema 2.10.22 você pode ver facilmente que, se a base for **forte**, o equilíbrio fica deslocado para a **direita**, indicando que o ácido conjugado é **fraco**. Inversamente, se o ácido conjugado for **forte**, o equilíbrio fica deslocado para a **esquerda**, indicando que a base é **fraca**.

Um pouco confuso, mas não é realmente difícil, não é mesmo?

Fica mais simples se você considerar que, para medidas em solução aquosa, o K_b da base e o K_a do ácido conjugado relacionam-se pela seguinte expressão:¹⁷⁰

$$K_a \times K_b = K_w = 10^{-14} \quad \text{ou} \quad pK_a + pK_b = 14$$

Finalmente, examine a figura 2.10.6 e veja se você consegue sentir-se à vontade com todas essas considerações.

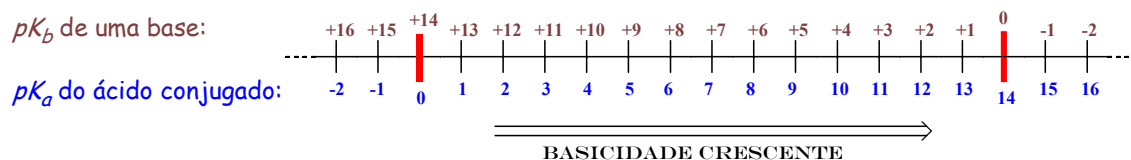


Figura 2.10.6. Relação entre pK_b de uma base e pK_a de seu ácido conjugado

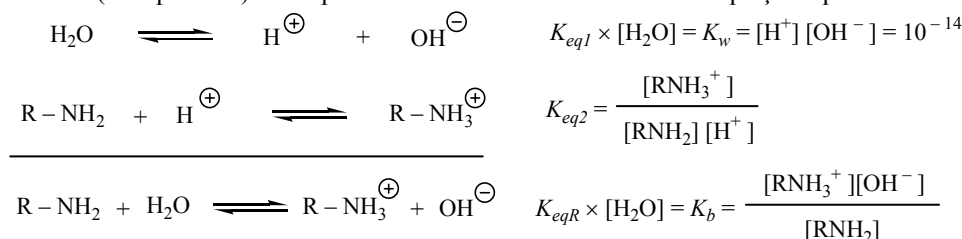
Muitos autores fornecem apenas valores de pK_a , tanto para ácidos como para bases (neste último caso, é o pK_a para o ácido conjugado da base). Você deve interpretar esses valores da seguinte forma:

Quanto *menor* o pK_a {
 ▲ *mais forte* o ácido (conjugado)
 ▼ *mais fraca* a base (conjugada)

Quanto *maior* o pK_a {
 ▼ *mais fraco* o ácido (conjugado)
 ▲ *mais forte* a base (conjugada)

A atitude mais inteligente é, provavelmente, escolher entre os dois quadros acima aquele que mais lhe agrada, *e decorar apenas um*.

¹⁷⁰ Se você gosta de detalhes matemáticos, esta expressão pode ser deduzida da seguinte forma: o equilíbrio escrito no esquema 2.10.22 pode ser considerado como a soma de duas reações de equilíbrio, cujas constantes (de equilíbrio) correspondentes estão escritas ao lado das equações químicas:

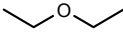
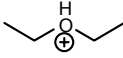
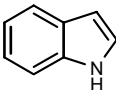
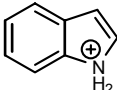
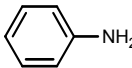
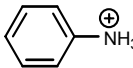
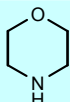
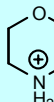
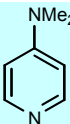
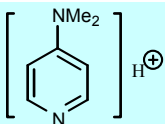


Daí é evidente que $K_b = K_w \times K_{eq2}$; se considerarmos agora a equação que define o valor de K_a para o ácido conjugado, teremos:

$$\text{R}-\text{NH}_3^{\oplus} \rightleftharpoons \text{R}-\text{NH}_2 + \text{H}^{\oplus} \quad K_a = \frac{[\text{RNH}_2] [\text{H}^{\oplus}]}{[\text{RNH}_3^{\oplus}]} = \frac{1}{K_{eq2}}$$

e, portanto, $K_b = K_w \times \frac{1}{K_a}$, ou $K_a \times K_b = K_w = 10^{-14}$.

Tabela 2.10.1. Força de algumas bases

pK_b (para B)	Base (B)	Ácido conjugado (BH ⁺)	pK_a (para BH ⁺)
			-3,5
	Éter etílico R – CH ₂ OH Álcoois	R – CH ₂ OH ⁺	-2
			-2
	Indol H ₂ O Água	H ₃ O ⁺	-1,74 ¹⁷¹
			0,4
	Pirrol		
			1,0
	<i>p</i> -Nitroanilina		
			4,6
	Anilina		
			5,2
	Piridina HONH ₂ Hidroxilamina	HONH ₃ ⁺	5,9
	H ₂ N – NH ₂ Hidrazina	H ₂ N – NH ₃ ⁺	8,0
			8,0
	Aziridina		
			8,6
	Morfolina NH ₃ Amônia	NH ₄ ⁺	9,25
			9,7
	DMAP		

(continua)

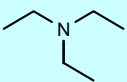
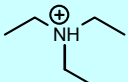
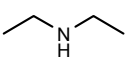
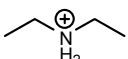
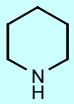
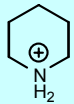
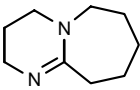
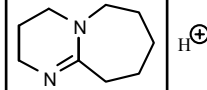
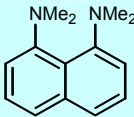
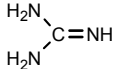
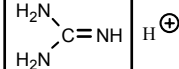
¹⁷¹ Segundo os autores que forneceram os valores desta tabela, eles foram calculados da seguinte forma: a constante de acidez (K_a) é igual ao produto da constante de equilíbrio (K_{eq}) da reação de dissociação pela concentração da água ($\approx 55,56$ mol/L para soluções diluídas), ou seja, $K_a = K_{eq} \times [H_2O]$.

Para o íon hidrônio temos o seguinte equilíbrio:



Assim $K_a = [H_2O] = 55,56$, o que dá $pK_a = -1,74$.

Tabela 2.10.1. Força de algumas bases (continuação)

pK_b (para B)	Base (B)	Ácido conjugado (BH ⁺)	pK_a (para BH ⁺)
	 Etilamina	 10,6	
	 Trietilamina	 10,7	
	 Dietilamina	 11,0	
	 Piperidina	 11,0	
	 DBU	 12	
	 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno Proton sponge® (esponja de prótons)	 12,3	
	 Guanidina	 13,6	

Problema 2.10.6. Preencha a primeira coluna da tabela 2.10.1 com os correspondentes valores de pK_b das bases (B).

Semelhantemente ao que ocorre com a acidez dos ácidos carboxílicos, podemos muitas vezes julgar ou avaliar aproximadamente a basicidade relativa de algumas aminas fazendo considerações sobre sua estrutura molecular.

Veja se você consegue compreender, examinando o esquema 2.10.22, por quê grupos **doadores** de elétrons fazem **aumentar** a basicidade das aminas (obviamente, grupos captadores fazem diminuir a basicidade).

Problema 2.10.7. Considerando o que foi dito no parágrafo precedente, você esperaria que as alquilaminas simples como RNH_2 , R_2NH e R_3N fossem mais ou menos básicas do que a amônia (NH_3)? Confira sua resposta examinando a tabela 2.10.1.

Problema 2.10.8. Um pouco adiante discutiremos este ponto, mas tente antecipar explicando por quê a trietilamina é menos básica do que a dietilamina.

Há, porém, um outro aspecto que devemos considerar cuidadosamente: a basicidade das aminas é função da disponibilidade do par de elétrons do nitrogênio; essa disponibilidade pode ser fortemente reduzida se o par de elétrons for envolvido em alguma forma de ressonância, especialmente se participar de um sistema aromático.

Observe, na tabela 2.10.1, como a anilina é uma base bem mais fraca do que a etilamina; como se explica isso?

É que na anilina o nitrogênio está ligado diretamente ao anel aromático; o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio das aminas fica normalmente em um orbital sp^3 , mas nestas circunstâncias é fácil para o nitrogênio se re-hibridizar para sp^2 : o par de elétrons não ligantes fica no orbital p, com geometria perfeitamente apropriada para participar da ressonância com os elétrons π do sistema aromático.

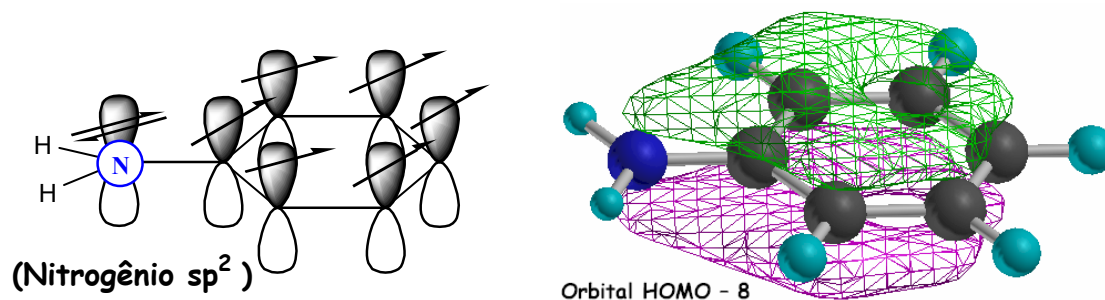
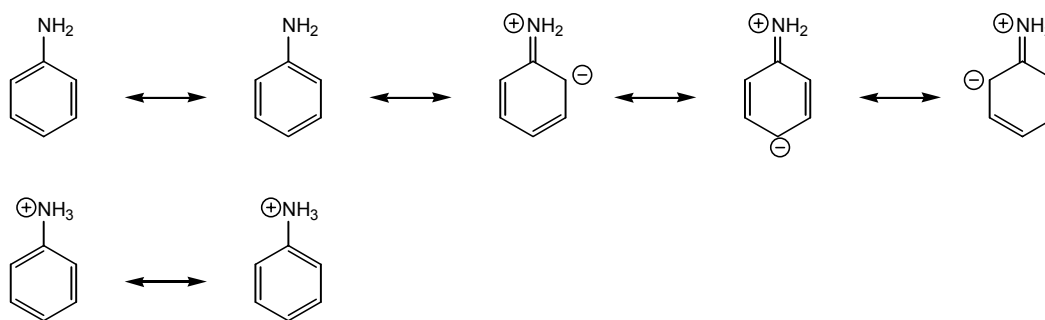


Figura 2.10.7. Orbitais na anilina

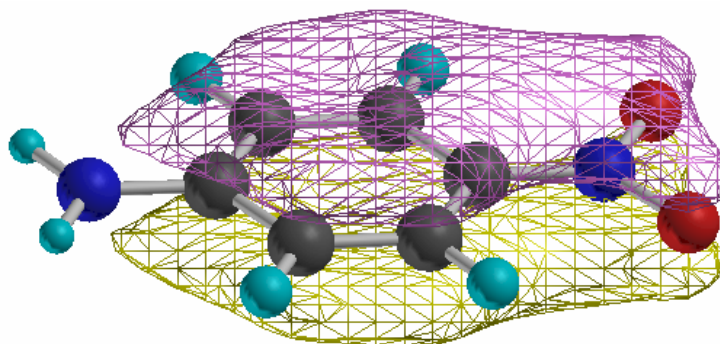
Na figura 2.10.7 está representado um dos orbitais moleculares da anilina (HOMO - 8) que dá uma idéia do envolvimento do par de elétrons do nitrogênio no sistema aromático. A representação deste envolvimento por meio de estruturas canônicas está no esquema 2.10.23. Observe que muitas formas canônicas só podem existir para a anilina: o íon anilínio não dispõe do par de elétrons para doar ao anel, e assim tem menos formas canônicas, o que prejudica sua estabilidade e faz com que a anilina fique menos básica.



Esquema 2.10.23. Formas canônicas para anilina e para o íon anilínio

Quando se introduz no anel aromático um grupo captor de elétrons, a basicidade da anilina diminui mais ainda; grupos que são captores por efeito mesomérico são especialmente eficientes nas posições *orto* e *para*. Mostre, através de formas canônicas, por quê é assim.

Na figura 2.10.8 está representado um dos orbitais moleculares da *p*-nitroanilina; compare com o orbital da anilina que aparece na figura 2.10.7.

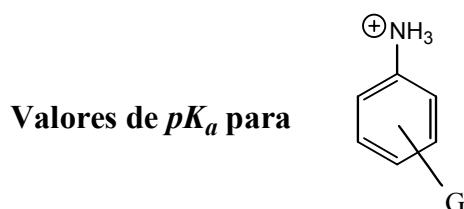


Orbital HOMO - 14

Figura 2.10.8. Orbital molecular HOMO – 14 da *p*-nitroanilina

A seguir, na tabela 2.10.2, estão alguns valores de pK_a para os ácidos conjugados de aminas aromáticas, para você comparar.

Tabela 2.10.2. Basicidade de anilinas substituídas



G	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>orto</i>
– NH ₂	6,1	5,0	4,5
– OH	5,5	4,2	4,7
– OCH ₃	5,3	4,3	4,5
– CH ₃	5,1	4,7	4,4
Anilina – H	4,6	4,6	4,6
– Cl	4,0	3,5	2,7
– Br	3,9	3,5	2,6
– CO ₂ CH ₃	2,3	3,6	2,2
– CO ₂ H	2,3	3,1	2,0
– NO ₂	1,0	2,5	– 0,2

Quando comparamos a basicidade da amônia e das aminas alifáticas simples, NH₃, RNH₂, R₂NH e R₃N, encontramos um resultado curioso, que parece contraditório. Dado o caráter doador de elétrons dos grupos alquila (R) em relação ao hidrogênio, deveríamos esperar que a basicidade fosse sempre aumentando para cada substituição de um hidrogênio por um grupo alquila; mas isto só acontece, na maioria dos casos, até a amina secundária: ao passar da secundária para a terciária, a basicidade *diminui*.

Basicidade esperada (considerando o efeito doador dos grupos R)



Basicidade real



Figura 2.10.9. Basicidade relativa de aminas primárias, secundárias e terciárias

Observando a figura 2.10.9 você verá que, se ignorarmos as aminas terciárias, as outras seguem o esperado (primárias mais básicas do que a amônia, secundárias mais básicas do que as primárias). As terciárias é que, ao invés de serem as mais básicas de todas, são *menos* básicas do que as secundárias e têm basicidade semelhante às primárias (conforme o grupo R, a terciária pode ter basicidade um pouco maior ou um pouco menor do que a primária).

A explicação para isto é a existência de um outro fator, de efeito contrário ao efeito doador dos grupos R: *a formação de ligações de hidrogênio entre os hidrogênios do cátion amônio e a água.*

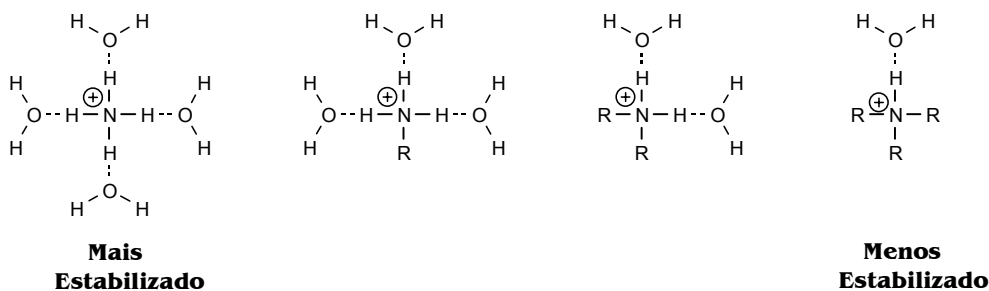


Figura 2.10.10. Estabilização dos cátions amônio por ligações de hidrogênio

Essas ligações de hidrogênio *estabilizam* o cátion amônio, contribuindo então para *aumentar a basicidade* da amina correspondente:¹⁷² a estabilização é tanto maior quanto maior for o número de hidrogênios do cátion amônio. Ou seja, *se existisse só este efeito*, a amônia seria a mais básica, resultando na ordem $\text{NH}_3 > \text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$, *exatamente oposta* à ordem determinada pelo efeito doador dos grupos R.

A *soma dos dois efeitos* resulta na ordem de basicidade real mostrada na figura 2.10.9.

Uma excelente comprovação de que a basicidade anômala das aminas terciárias é devida às ligações de hidrogênio entre os cátions amônio e o solvente é o resultado dos experimentos de Bayles e Taylor: esses autores mediram a basicidade das butilaminas em diferentes solventes, encontrando a ordem resumida na figura 2.10.11.

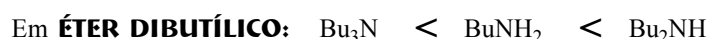
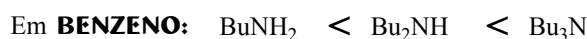


Figura 2.10.11. Ordem de basicidade em diferentes solventes

¹⁷² Naturalmente a amina também pode fazer ligações de hidrogênio com a água, mas as ligações do cátion amônio são mais fortes por causa da carga positiva do nitrogênio (além de serem mais numerosas – uma ligação a mais do que a amina correspondente).

Assim, em benzeno, onde não é possível a formação de ligações de hidrogênio, a ordem de basicidade é exatamente aquela prevista pelo efeito indutivo dos grupos R. Em éter dibutilico, onde *pode* haver ligações de hidrogênio (mas apenas aquelas entre os hidrogênios do cátion amônio e o oxigênio do solvente, semelhantes às representadas na figura 2.10.10), a ordem torna-se semelhante à observada em água.

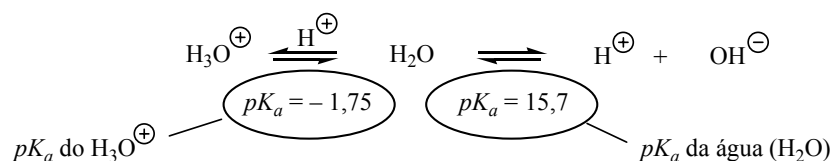
Na tabela 2.10.3 são dados os valores de pK_a para os ácidos conjugados de algumas dessas alquilaminas, para você verificar e tirar suas próprias conclusões.

Tabela 2.10.3. Basicidade de alquilaminas¹⁷³

Grupo R	pK_a de $R_x NH_{4-x}$			
	x = 0 (Amônia)	x = 1 Primária	x = 2 Secundária	x = 3 Terciária
H (Amônia)	9,25	—	—	—
CH ₃	—	10,62	10,64	9,76
C ₂ H ₅	—	10,63	10,98	10,65
n-C ₃ H ₇	—	10,53	11,00	10,65
n-C ₄ H ₉	—	10,59	11,25	10,89

Para finalizar esta longuíssima discussão de basicidade e acidez, vamos salientar um aspecto que é freqüente fonte de dúvidas para os estudantes: o fato de que uma mesma molécula pode ter caráter ácido e básico, levando a dois valores de pK_a bem diferentes um do outro.

Considere o caso da água: a água pode ceder H^+ (sendo assim um ácido com $pK_a = 15,7$), mas pode também receber H^+ (sendo então uma base cujo pK_a do ácido conjugado, H_3O^+ , é $-1,75$).¹⁷⁴ Tente ver tudo isto no esquema 2.10.24.

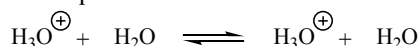


Esquema 2.10.24. Dois valores de pK_a para a “água”

De forma absolutamente semelhante, a amônia e as aminas primárias e secundárias também podem ter dois valores de pK_a associados a cada uma: um correspondendo ao pK_a do ácido conjugado (o que estivemos vendo nesta seção até agora) e outro correspondendo à sua capacidade de doar H^+ para bases muito fortes (como butil-lítio, por exemplo).

¹⁷³ Não deixe de observar que as diferenças entre os valores de pK_a são bem menores aqui do que na tabela 2.10.2; tanto que tivemos que usar mais algarismos significativos agora para observar as diferenças com alguma clareza.

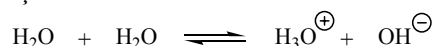
¹⁷⁴ Se quiser ver como se calculam esses números, siga as deduções abaixo.



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][H_2O]}{[H_3O^+][H_2O]} = 1$$

$$K_a = K_{eq} \times [H_2O] = 55,6$$

$$pK_a = -1,75$$

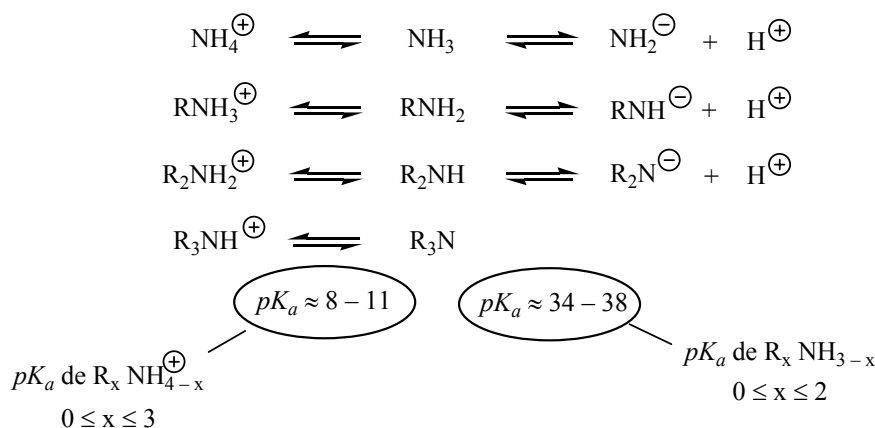


$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = \frac{K_w}{[H_2O]^2}$$

$$K_a = K_{eq} \times [H_2O] = \frac{K_w}{[H_2O]} = \frac{1,01 \times 10^{-14}}{55,6}$$

$$K_a = 1,817 \times 10^{-16}$$

$$pK_a = 15,7$$



Esquema 2.10.25. Dois valores de pK_a para a amônia e para as aminas primárias e secundárias

Deve ser evidente para você, examinando o esquema 2.10.25, por quê as aminas terciárias têm apenas um valor de pK_a associado a elas.

Os amidetos que aparecem neste esquema são bases muito úteis em química orgânica, como já tivemos oportunidade de ver no capítulo dos alcinos e no capítulo dos ácidos carboxílicos (seção “Formação de carbânions”).

Procure não se esquecer que as aminas primárias e secundárias podem, como a água e a amônia, agir também como ácidos, e não apenas como bases.

Alquilação

Esta reação já foi discutida na seção “Haletos de alquila + amônia ou aminas”. Nada há de mais relevante a acrescentar.

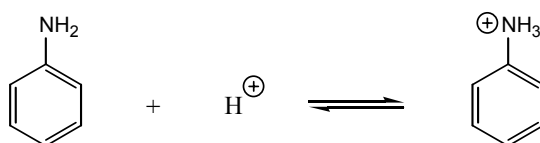
Conversão em amidas

Também esta reação já foi discutida anteriormente: no capítulo de Ácidos Carboxílicos e Derivados.

Ativação do anel aromático

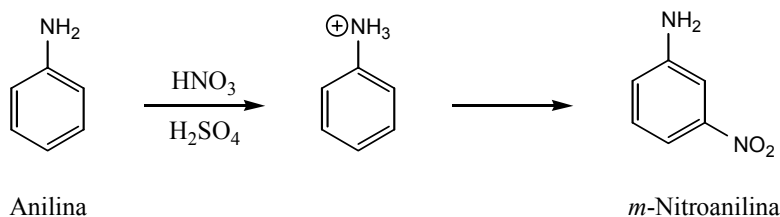
Quando estudamos os compostos aromáticos já vimos que os grupos amino são fortemente ativantes do anel aromático para substituições eletrofílicas, e são *orto-para* dirigentes. Vimos outros aspectos também, mas vamos aproveitar esta oportunidade para relembrar e acrescentar alguns pontos.

É de grande importância lembrar que as aminas podem ser facilmente protonadas; substituições eletrofílicas que são feitas em meio fortemente ácido (como a nitração, que é geralmente feita com HNO_3 e H_2SO_4) ocorrem principalmente com o cátion amônio, e não com a amina.



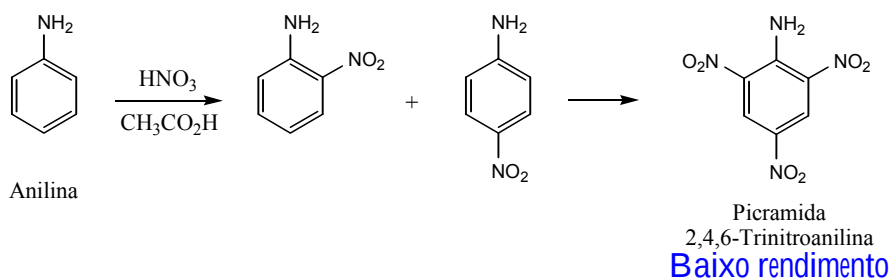
Esquema 2.10.26. Protonação da anilina

É claro que o cátion amônio já não tem o par de elétrons livre no nitrogênio, e não pode mais ativar o anel aromático (não estabiliza mais o cátion intermediário e nem o estado de transição) – na verdade, sua carga positiva resulta em **desativação** do anel, e a preferência passa a ser para as posições *meta*.



Esquema 2.10.27. Nitração da anilina em meio fortemente ácido

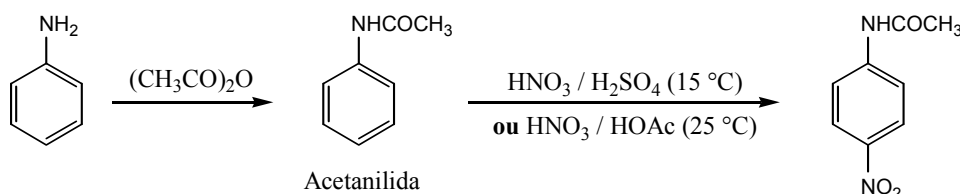
Podemos modificar os resultados de várias maneiras. Uma delas, não muito eficiente, consiste em diminuir a acidez do meio, utilizando ácido nítrico com ácido acético; este “reagente” tem uma reatividade menor do que $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ e não faz nitração do cátion anilínio: assim ele nitra apenas as aminas livres que existem no meio reacional, levando à picramida, mas em baixo rendimento.



Esquema 2.10.28. Nitração da anilina com $\text{HNO}_3 / \text{HOAc}$

Observação: não é apenas a questão da orientação que traz problemas para a reação de anilina com ácido nítrico: o ácido nítrico é também forte oxidante, e transforma boa parte da anilina em um alcatrão muito escuro.

A modificação que dá os melhores resultados é transformar a amina em amida: por simples reação com anidrido acético, podemos fazer a acetamida da anilina, que é muito menos reativa e não sofre tantas reações secundárias (como a oxidação) mas, ao mesmo tempo, mantém o par de elétrons do nitrogênio e continua, portanto, a ser **ativante** (porém **menos** do que a anilina) e *orto-para* dirigente.



Esquema 2.10.29. Nitração da anilina via acetanilida

Mas por quê a anilina se torna menos reativa quando acetilada?

É claro que o par de elétrons do nitrogênio, apesar de ainda estar lá, está agora dividido entre a conjugação com o anel aromático e com a carbonila.

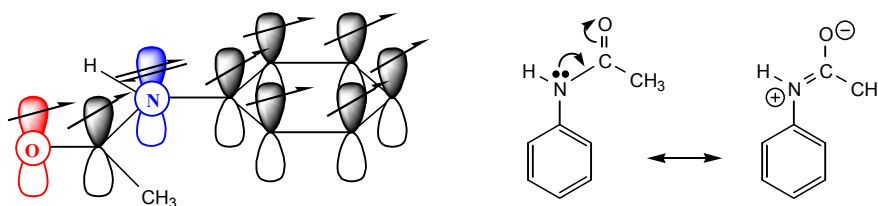


Figura 2.10.12. Acetanilida: ressonância com a carbonila

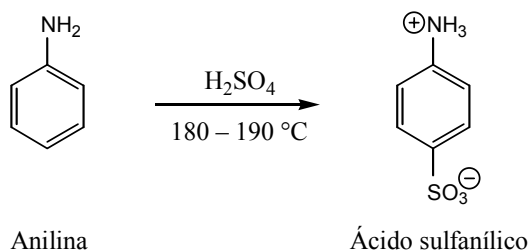
Como o oxigênio da carbonila é bem eletronegativo, ele drena boa parte da densidade eletrônica, fazendo com que o grupo acetamido seja bem menos ativante do que o grupo amino.

Isto tem ainda a vantagem de permitir um certo controle da reação de substituição aromática: a anilina é tão reativa que não conseguimos, em geral, fazer *mono*-substituições; obtemos freqüentemente produtos tri-substituídos. Mas com a acetanilida é relativamente simples obter produtos mono-substituídos.

Um outro aspecto que vale a pena reforçar é o seguinte: não se esqueça que as amidas podem ser hidrolisadas, para fornecer as aminas correspondentes, com relativa facilidade. Assim podemos transformar a anilina em acetanilida, fazer a substituição desejada no anel aromático, e hidrolisar a amida para obter de volta o grupo amino: a introdução e remoção do grupo acetilo tem assim o papel de um tipo de proteção e desproteção.

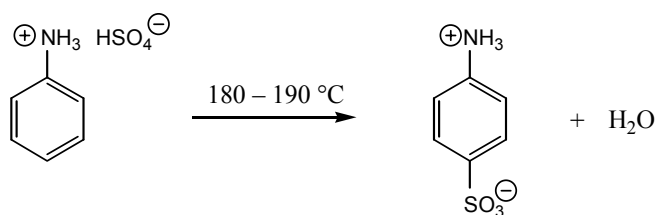
Finalmente, considere que a *sulfonação* é uma reação um pouco diferente porque é muito facilmente reversível; seus resultados freqüentemente refletem a estabilidade relativa dos produtos, e não a estabilidade relativa dos estados de transição. Como consequência, o resultado parece-nos às vezes surpreendente.

O ácido sulfanílico, por exemplo, pode ser preparado por um processo que tem toda a aparência de um processo de sulfonação: mistura-se a anilina com ácido sulfúrico concentrado e depois aquece-se a mistura a 180 – 190 °C por cerca de 5 horas (até que a anilina tenha sido toda consumida).



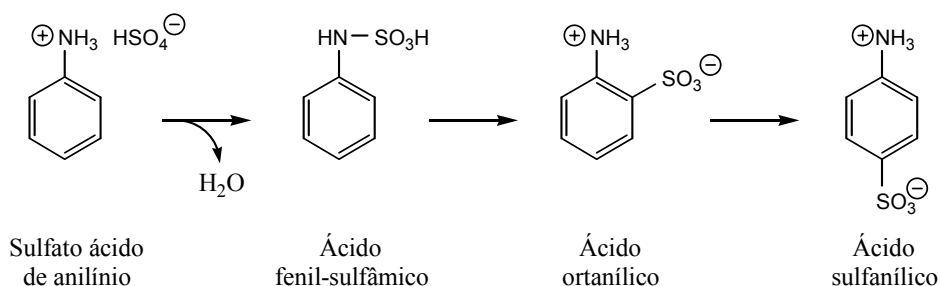
Esquema 2.10.30. Preparação de ácido sulfanílico

Assim parece que tivemos uma sulfonação da anilina (ou do íon anilínio) que produziu o isômero *para*. No entanto, uma indicação de que o que aconteceu pode não ser bem isso vem do fato de que podemos preparar e isolar o sulfato ácido de anilínio (hidrogeno-sulfato de anilínio) e depois, simplesmente aquecendo este sal, obtemos o mesmo ácido sulfanílico.



Esquema 2.10.31. Preparação de ácido sulfanílico por aquecimento do sulfato ácido de anilínio

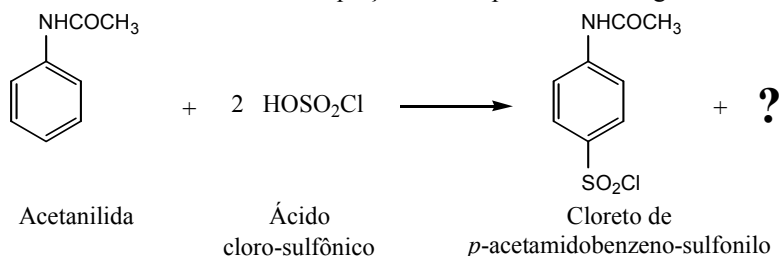
Há evidências de que neste processo ocorre a formação primeiro do ácido fenil-sulfâmico, que se rearranja para ácido ortanílico, que finalmente se transforma em ácido sulfanílico.



Esquema 2.10.32. Intermediários da síntese de ácido sulfanílico

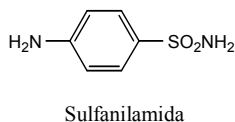
Todos esses intermediários foram não apenas isolados desta reação, mas também foram preparados por outros processos.

Problema 2.10.9. Em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* está descrita a preparação de cloreto de *p*-acetamidobenzeno-sulfonilo de acordo com a equação semi-representada a seguir.



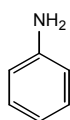
(Observe que alguns autores chamam o ácido cloro-sulfônico de ácido cloro-sulfúrico). Complete a equação, balanceando corretamente.

Problema 2.10.10. A sulfanilamida (representada abaixo), junto com vários de seus derivados, constitui o grupo de medicamentos (quimioterápicos) conhecidos genericamente como “sulfas”, antibacterianos especialmente úteis no tratamento de infecções estreptocócicas.

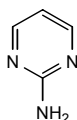


Proponha uma síntese para sulfanilamida. Sugestão, para o caso de você não ter prestado atenção no problema anterior: preste atenção!

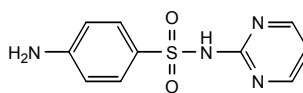
Problema 2.10.11. Dispondo de 2-aminopirimidina, proponha uma síntese de sulfadiazina a partir de anilina.



Anilina



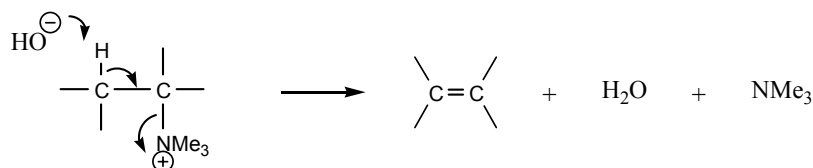
2-Aminopirimidina



Sulfadiazina

Eliminação de Hofmann

Já vimos de passagem a eliminação de Hofmann ao estudarmos os alcenos. Trata-se da eliminação de sais de amônio quaternários, por ação de base.



Esquema 2.10.33. Eliminação de Hofmann

É uma eliminação como a dos haletos de alquila, com a diferença de que o grupo-que-sai é uma amina.

O que há de notável nesta eliminação é que ela em geral tem orientação *oposta* à regra de Saytzeff. É provável que você esteja ansioso para ter uma explicação para isto (*por quê* a eliminação de haletos resulta em uma certa orientação e a eliminação de sais de amônio quaternários resulta na orientação oposta?), mas a explicação, se bem que você poderia compreendê-la perfeitamente agora, é um pouco longa e nos tiraria do trilho dos raciocínios que estamos seguindo para nossa visão geral das funções orgânicas e suas propriedades. Vamos deixar a explicação para um momento posterior.

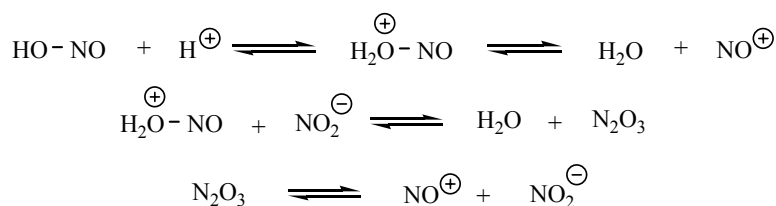
Nitrosação

A nitrosação é a reação de um substrato com o ácido nitroso, HNO_2 ($\text{HO} - \text{NO}$); como o ácido nitroso é instável e não pode ser conservado, ele geralmente é preparado no próprio meio reacional por tratamento de nitrito de sódio (NaNO_2) com um ácido mineral forte (HCl ou H_2SO_4).

Quase todas as aminas reagem com o ácido nitroso, mas o resultado final obtido depende fortemente da estrutura da amina. As razões para isto não são difíceis de compreender, como você verá logo adiante.

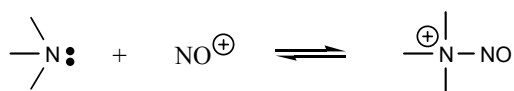
Vamos tentar antes compreender *como* o ácido nitroso ataca as aminas. Existe muita controvérsia sobre qual é o verdadeiro agente eletrofílico nessas reações, ainda mais porque parece que não é sempre o mesmo (em meios mais ácidos ou menos ácidos, mais diluídos ou mais concentrados, pode haver modificações que produzem outras entidades e o agente eletrofílico passa a ser outro).

Mas tudo se simplifica extraordinariamente se você se lembrar que *qualquer que seja o agente eletrofílico, ele é sempre equivalente a NO^+* : ou é o próprio NO^+ ou alguma molécula capaz de gerar NO^+ no momento do ataque. Observe as reações do esquema 2.10.34 atentamente.

**Esquema 2.10.34. Possíveis equilíbrios em solução (ácida) de ácido nitroso**

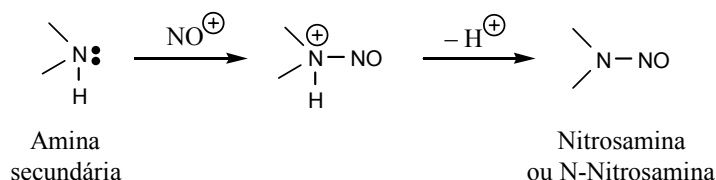
Para nossas finalidades presentes, tanto faz se o agente eletrofílico é $\text{H}_2\text{O}^+ - \text{NO}$, ou NO^+ , ou N_2O_3 : em qualquer caso ele agirá de forma a transferir NO^+ para a amina.

O NO^+ , apesar da carga positiva, é um agente eletrofílico *fraco* e só reage bem com nucleófilos relativamente fortes. É claro que nas aminas, geralmente o centro nucleofílico mais forte é o par de elétrons do nitrogênio: pois é exatamente aí que o NO^+ costuma atacar.

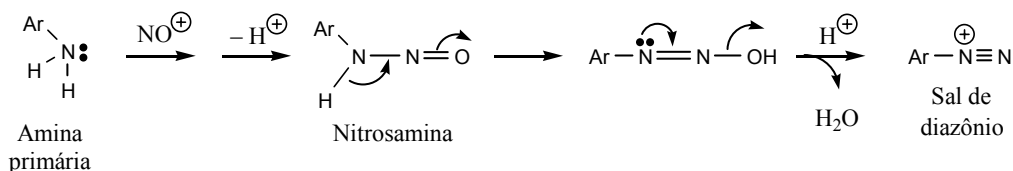
**Esquema 2.10.35. Adição de NO^+ ao nitrogênio da amina**

O produto, porém, é instável; se não for possível ocorrer uma das outras reações representadas a seguir, que formam produtos mais estáveis, esta reação fica em um estado de equilíbrio desfavorável que pode levar o NO^+ a fazer alguma outra reação (veja adiante as aminas terciárias aromáticas).

No caso das aminas secundárias, a estabilização do produto ocorre por simples perda de H^+ .

**Esquema 2.10.36. Nitrosação de aminas secundárias**

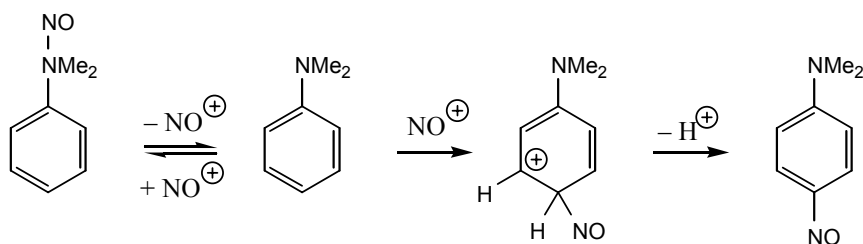
As nitrosaminas são suficientemente estáveis para serem isoladas (quando provêm de aminas secundárias), mas não são tão estáveis assim; se sua estrutura permitir (como no caso em que provenham de aminas primárias), outras reações acontecem, como mostrado no esquema 2.10.37, levando finalmente à produção de um sal de diazônio.

**Esquema 2.10.37. Nitrosação de aminas primárias**

Questão para refletir: a transformação sofrida pela nitrosamina representada no esquema 2.10.37 parece-se com algo que você já conhece? Ou você já se esqueceu do tautomerismo ceto-enólico e do tautomerismo imina-enamina?

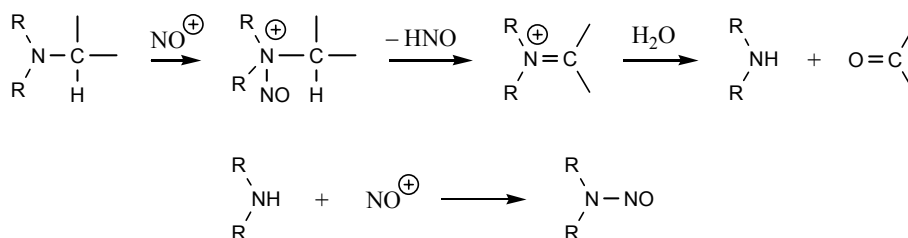
Mas os sais de diazônio ainda são relativamente instáveis; podem ser conservados no meio reacional, a frio, por alguns minutos até poucas horas, mas vão se decompondo continuamente e devem ser submetidos a alguma outra reação logo, para serem bem aproveitados. Veremos algumas dessas reações logo adiante.

As aminas terciárias aromáticas, como têm o anel aromático fortemente ativado pela presença do grupo amino e não podem produzir facilmente produtos estáveis pela nitrosação no nitrogênio, acabam por fornecer compostos nitrosados no anel aromático.



Esquema 2.10.38. Nitrosação de aminas terciárias aromáticas

Já as aminas terciárias alifáticas geralmente sofrem clivagem durante a nitrosação, uma reação não facilmente controlável e, por isso, de pouca utilidade.



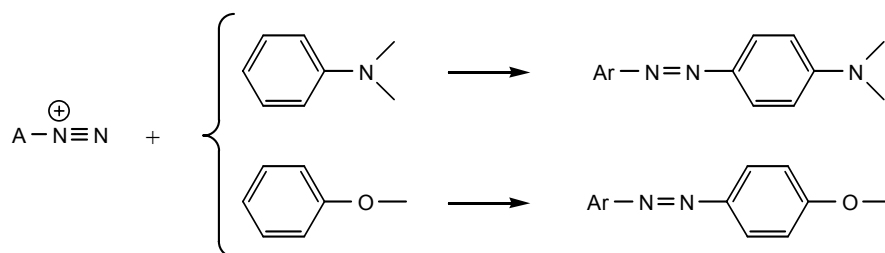
Esquema 2.10.39. Nitrosação de aminas terciárias alifáticas

Reações dos sais de diazônio aromáticos

As reações dos sais de diazônio são basicamente de dois tipos: (1) substituição do nitrogênio e (2) reação de acoplamento.

Apenas os sais de diazônio **aromáticos** são úteis para fins sintéticos; os alifáticos podem ser preparados e reagem bem, mas dão sempre misturas de vários produtos que os torna inconvenientes para esta finalidade (são, porém, úteis em reações de análise quantitativa, pois produzem nitrogênio quantitativamente).

As reações de acoplamento acontecem apenas entre sais de diazônio e compostos aromáticos que tenham grupos **fortemente ativantes**. O nitrogênio do sal de diazônio é um eletrófilo relativamente fraco, mas pode reagir com os anéis aromáticos bem ativados.

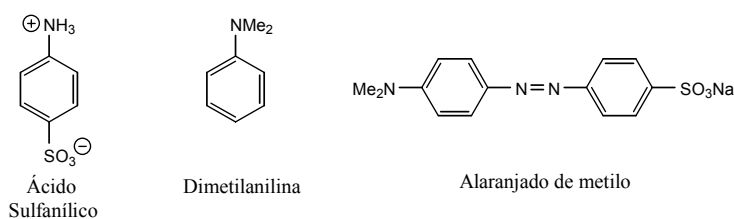


**AZOCOMPOSTOS
OU COMPOSTOS AZÓICOS**

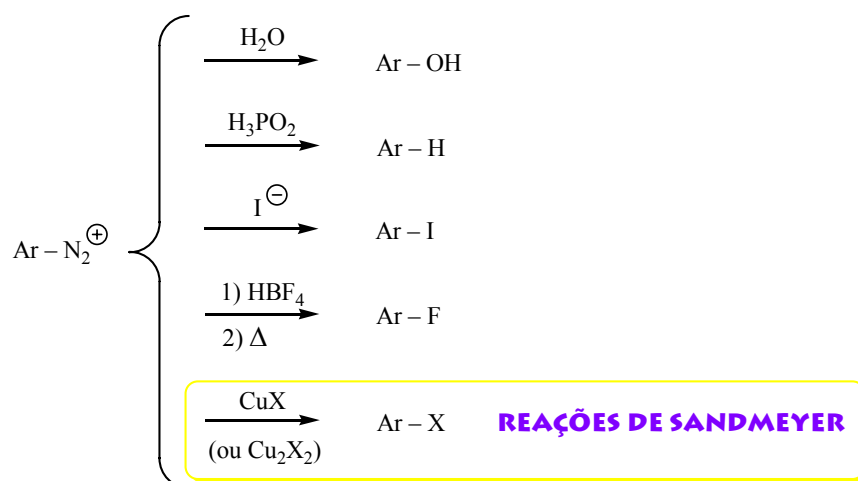
Esquema 2.10.40. Acoplamento de sais de diazônio

Esses produtos, os azocompostos, são especialmente úteis por terem muitas duplas conjugadas (a dupla entre os dois nitrogênios estabelece conjugação entre as duplas de um anel com as do outro anel): isto faz com que a diferença de energia entre um orbital molecular ligante e outro antiligante seja bem pequena; a molécula pode, por isso, absorver fótons de luz, o que faz com que o produto seja fortemente colorido. Muitos corantes orgânicos são compostos azóicos.

Problema 2.10.12. Dispondo de ácido sulfanílico e dimetilanimina, proponha uma síntese de alaranjado de metilo.



Nas reações de substituição, o nitrogênio do sal de diazônio pode ser substituído por grande variedade de substituintes, em reações relativamente simples e de extrema utilidade.

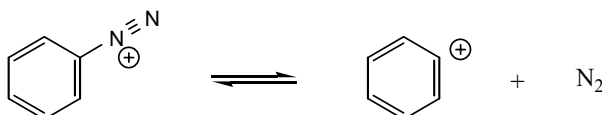


Para as reações de Sandmeyer: X = Cl, Br, CN, NO₂, SO₃H, SCN, SH, N₃

Esquema 2.10.41. Reações de substituição em sais de diazônio

Não vamos examinar em detalhes todas essas reações, pois há muita variedade. Vamos apenas examinar alguns aspectos gerais.

Antes de mais nada, é importante que você se lembre que os sais de diazônio são preparados em solução aquosa ácida *gelada* (0 – 5 °C), misturando uma amina aromática com HCl (ou H₂SO₄) e NaNO₂. Nestas circunstâncias o sal de diazônio é relativamente estável, mas não muito; há evidências de que o equilíbrio representado no esquema 2.10.42 está sempre ocorrendo, mesmo a 0 – 5 °C.

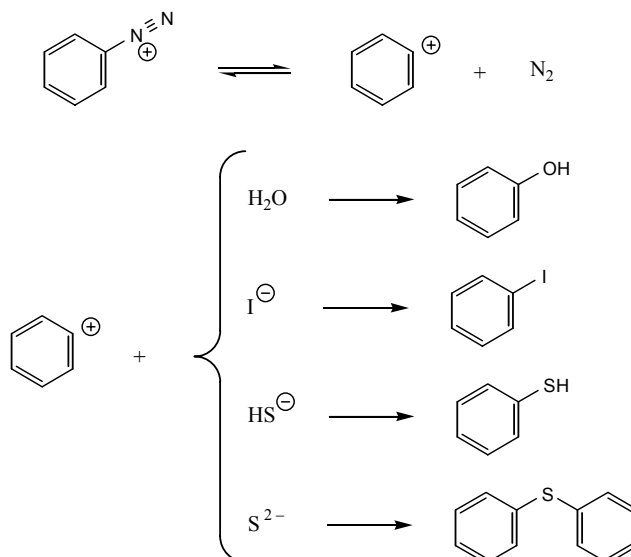


Esquema 2.10.42. Equilíbrio de um sal de diazônio

A formação de um cátion arílico favorece, evidentemente, reações com nucleófilos que sejam adicionados ao meio. Mas, para você ter uma idéia da extensão em que essas reações ocorrem, lembre-se que o meio em que foi preparado o sal de diazônio **contém nucleófilos**: H₂O e Cl⁻ são bastante óbvios, inclusive sendo Cl⁻ normalmente o contra-íon do próprio sal de diazônio. Normalmente, no entanto, não se forma nenhum cloreto de arilo, e a formação de fenol é bem lenta nessa temperatura, podendo ser desprezada.

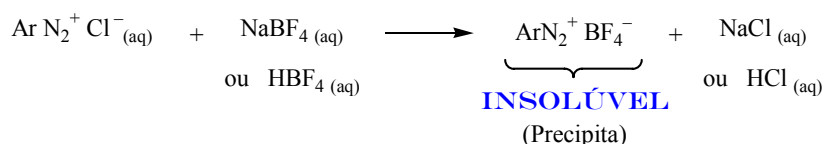
Se você aquecer a solução aquosa do sal de diazônio, forma-se o fenol (pelo ataque da água como nucleófilo): assim deve ficar claro para você que só podemos fazer substituições nucleofílicas, nos sais de diazônio, **com nucleófilos mais fortes do que a água!**

Dos nucleófilos comuns, apenas o iodeto (I⁻) e alguns nucleófilos de enxofre (HS⁻, S²⁻, etc.) preenchem este requisito e podem fazer a reação de substituição S_N1 aromática.



Esquema 2.10.43. Reações de substituição

Apesar do fluoreto (F⁻) ser um nucleófilo muito fraco, podemos também fazer a substituição direta no sal de diazônio por meio de um artifício muito engenhoso: retiramos o sal de diazônio do meio aquoso em que foi preparado, **precipitando o sal do ácido tetrafluorobórico**.

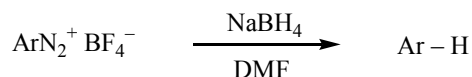
**Esquema 2.10.44. Preparação de tetrafluoroborato de arildiazônio**

Os tetrafluoroboratos de arildiazônio são muito mais estáveis do que outros sais (cloretos, sulfatos, etc.)¹⁷⁵ e podem ser separados e secados sem problemas. Agora, *como não há água presente*, podemos aquecer o sal de diazônio e ele se decomporá com o fluoreto¹⁷⁶ (único nucleófilo presente) substituindo o nitrogênio.

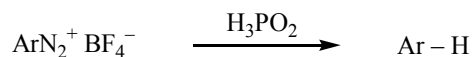
**Esquema 2.10.45. Preparação de um fluoreto de arilo**

Esta é conhecida como “reação de Schiemann” ou “reação de Balz-Schiemann”, publicada em 1927.

Esses tetrafluoroboratos podem também ser reduzidos com NaBH_4 em DMF (dimetilformamida).

**Esquema 2.10.46. Redução de um tetrafluoroborato de arildiazônio**

Mas o meio mais prático de reduzir um sal de diazônio é com ácido hipofosforoso, H_3PO_2 . Esta reação pode ser feita no próprio meio aquoso em que o sal de diazônio é preparado.

**Esquema 2.10.47. Redução com H_3PO_2**

Problema 2.10.13. Ao invés de usar $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ para preparar um sal de diazônio, você poderia usar $\text{NaNO}_2 + \text{HI}$? Por quê?

Reação de Sandmeyer¹⁷⁷

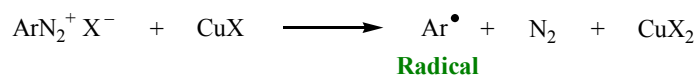
A reação de Sandmeyer consiste no tratamento de sais de diazônio com sais de cobre I, sais cuprosos. Os mais populares são os haletos cuprosos, CuCl e CuBr , mas vários outros podem ser usados (veja esquema 2.10.41). Procure lembrar-se que a reação de Sandmeyer não é usada para iodetos nem para fluoretos.

Esta reação é diferente das que vimos anteriormente porque não é uma reação de substituição nucleofílica: trata-se de uma reação *radicalar*, pois envolve formação de radicais.

¹⁷⁵ Você acha que o anion tetrafluoroborato (BF_4^-) pode agir como nucleófilo? Qual, em sua opinião, seria a razão da incomum estabilidade dos tetrafluoroboratos de arildiazônio?

¹⁷⁶ De onde veio este fluoreto? O quê, na sua opinião, resulta se você misturar BF_3 com F^- ? Esta seria uma reação de equilíbrio?

¹⁷⁷ Traugott Sandmeyer (1854-1922), químico alemão. Recebeu treinamento para a confecção de instrumentos de precisão, mas tornou-se interessado em química, tendo aprendido auto-didaticamente esta matéria. Trabalhou como assistente de Victor Meyer, e tornou-se cientista pesquisador.



Esquema 2.10.48. Mecanismo provável da reação de Sandmeyer

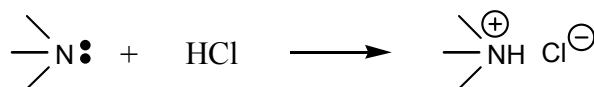
Inicialmente o sal de diazônio é reduzido pelo íon cuproso, formando o radical arílico; este reage com o ânion do sal cúprico, reduzindo CuX_2 a CuX . Como CuX é regenerado, ele é um *catalisador*.

São possíveis inúmeras variações, o que torna a reação de Sandmeyer uma das melhores ferramentas para introduzir grande variedade de substituintes em anéis aromáticos.

Análise das Aminas

*

1. Basicidade



2. Vários derivados

- ♦ Sulfonamidas
- ♦ Sais de amônio quaternário
- ♦ Nitrosocompostos
- ♦ Cloroplatinatos

3. Formação de complexos com íons metálicos

4. Reação com ninidrina (para aminoácidos)

Esquema 2.10.49. Alguns métodos para analisar aminas

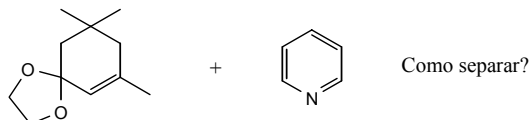
O teste mais importante e mais óbvio para as aminas é o da basicidade. A basicidade de uma solução aquosa de amina solúvel é evidente com vários indicadores. Aminas maiores, que são geralmente pouco solúveis em água, tornam-se muito solúveis em HCl diluído porque formam o sal de amônio facilmente solúvel em água. Essas aminas se formam novamente (e precipitam e podem, por exemplo, ser extraídas com éter) ao adicionar-se base forte à solução aquosa. Muitos sais de amônio são também solúveis em clorofórmio, mas geralmente são insolúveis em éter.

A preparação de derivados de aminas, se bem que simples em princípio, envolve grande variedade de reações que não julgamos apropriado discutir aqui. Recorra a textos especializados se estiver interessado.

Muitas aminas, como a piridina e a etilenodiamina, formam facilmente complexos metálicos fortemente coloridos, o que pode fornecer um meio prático de

detectar a presença dessas aminas em determinadas soluções. Digamos que você queira saber se uma certa solução etérea contém um pouco de piridina ou não; basta agitar um pouco desta solução etérea com uma solução aquosa a 5-10 % de sulfato de cobre (CuSO_4); a solução aquosa, originalmente azul bem claro, torna-se de uma cor anil muito escura se houver piridina na solução etérea.

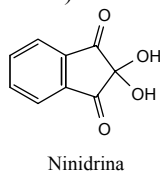
Problema 2.10.14. A piridina é muito usada como reagente e às vezes até como solvente em várias reações orgânicas. Ao final da reação o produto é extraído com éter e a solução etérea normalmente contém piridina, nestes casos. Para remover a piridina, é prática comum lavar a fase etérea com uma solução aquosa diluída de HCl, que forma o sal de piridínio solúvel em água. Se o seu produto fosse um cetal como o da figura abaixo, porém, você não poderia lavar a fase etérea com solução ácida, pois isso hidrolisaria parte do cetal.



Sugira uma maneira prática e rápida de eliminar a piridina da solução etérea.

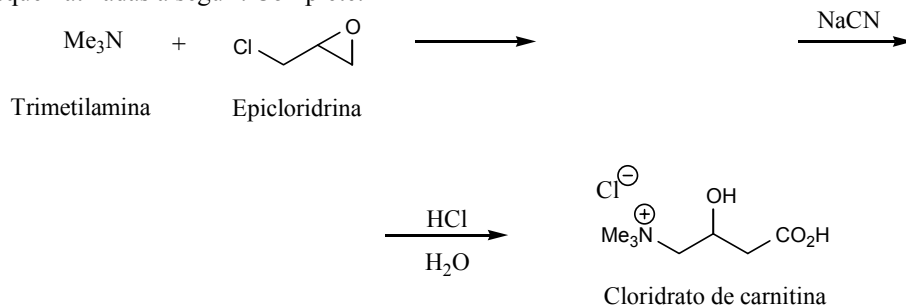
A reação com ninidrina é um teste clássico para aminoácidos: mistura-se 1 – 2 mg de substância em pouca água com 4 – 5 gotas de solução aquosa de ninidrina a 1 %; aquece-se um pouco e, se a substância for um aminoácido, aparecerá uma forte cor violeta. O teste é particularmente útil porque pode ser usado para processos cromatográficos e similares. Após fazer uma cromatografia, o papel ou placa pode ser pulverizado com uma solução de ninidrina e os aminoácidos aparecerão como manchas de cor violeta.

Problema 2.10.15. A fórmula da ninidrina é geralmente apresentada como na figura abaixo. Esta fórmula contém um *gem*-diol. Explique por quê este *gem*-diol é estável, já que normalmente eles (os *gem*-dióis) se transformam espontaneamente (e “completamente”) em compostos carbonílicos.

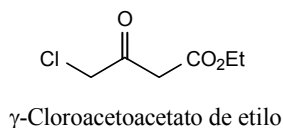


Problemas

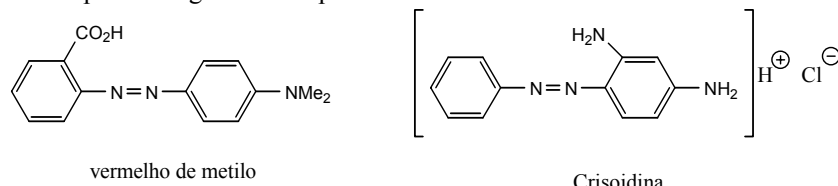
1. O medicamento *cloridrato de carnitina* (estimulante de apetite, anti-arritmico, etc.) foi preparado pelas reações esquematizadas a seguir. Complete.



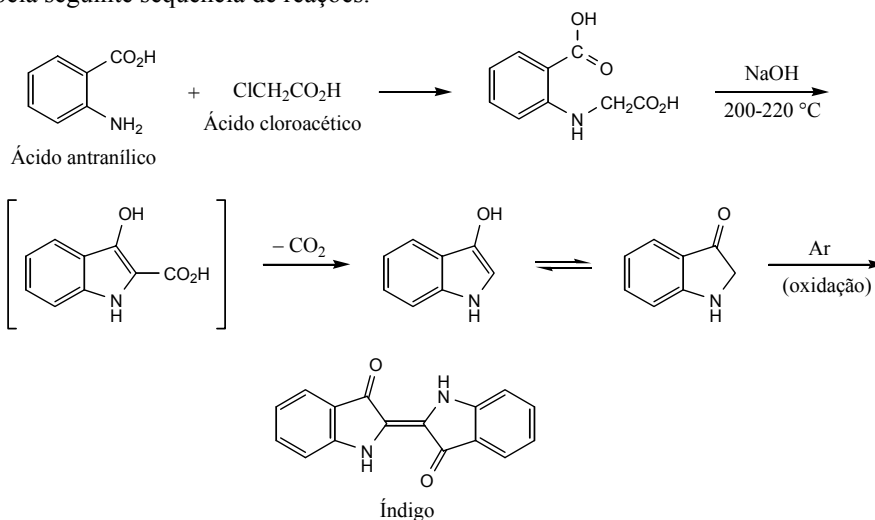
2. O mesmo medicamento do problema anterior pode ser preparado a partir de γ -cloroacetoacetato de etilo. Mostre como.



3. Proponha sínteses para os seguintes compostos:



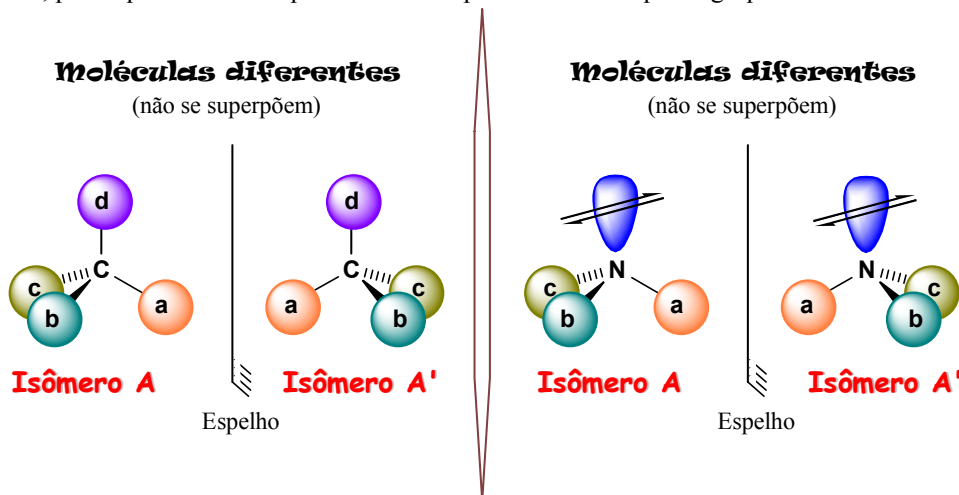
4. O corante **índigo** (que já mencionamos anteriormente, mas sem apresentação de fórmulas) pode ser preparado pela seguinte sequência de reações.



Explique o melhor que puder, complementando com uma pesquisa bibliográfica.

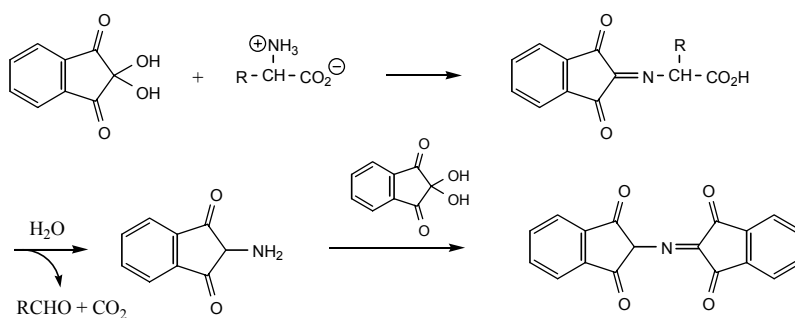
Se você estiver inclinado a achar essas fórmulas muito complicadas, considere que Baeyer sintetizou (por outro caminho) o índigo em 1882.

5. Antecipando um aspecto que estudaremos mais tarde (mas do qual você já deve ter um conhecimento adquirido em seus estudos básicos), os compostos que têm um carbono ligado a quatro substituintes diferentes apresentam um tipo de isomerismo chamado de *isomerismo óptico* (ou *isomeria óptica*) proveniente do fato de que uma molécula assim é diferente de sua imagem no espelho. Existem, portanto, duas estruturas possíveis, cada uma sendo a imagem no espelho da outra. Esperaríamos que compostos que tivessem nitrogênio ligado a três grupos diferentes também apresentasse o mesmo tipo de isomerismo, pois o par de elétrons poderia ser interpretado como o quarto grupo.



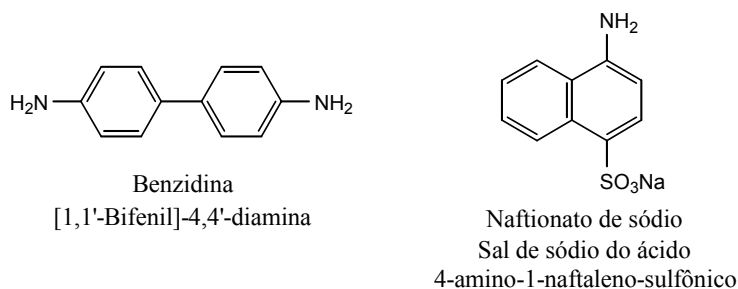
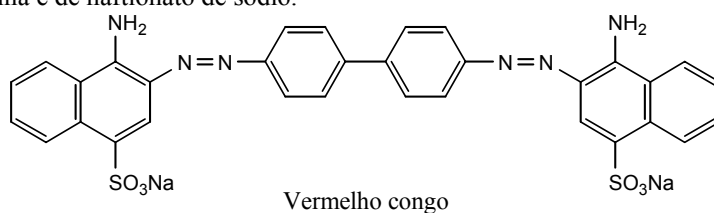
No entanto, jamais foi possível isolar o isômero A ou o isômero A' de nenhum desses compostos de nitrogênio, apesar de podermos isolar o isômero A e o isômero A' dos compostos de carbono. Qual seria a razão para isso?

6. Em um livro de química orgânica podemos encontrar o seguinte “mecanismo” para a reação de ninidrina com aminoácidos:

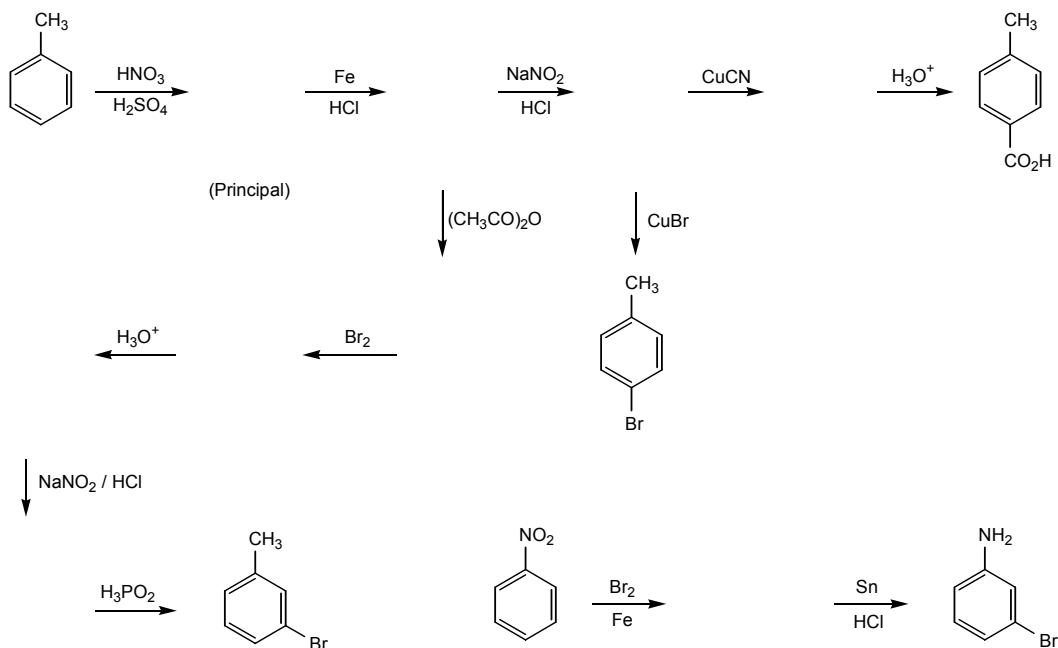


- (a) Esse “mecanismo” não parece muito esclarecedor; aparentemente há várias etapas faltando, impedindo uma boa compreensão. Proponha um mecanismo mais detalhado.
- (b) O produto final não parece ter muitas duplas conjugadas. Por quê ele seria fortemente colorido?

7. O indicador “vermelho congo” tem a fórmula apresentada abaixo. Mostre como ele pode ser preparado a partir de benzidina e de naftionato de sódio.

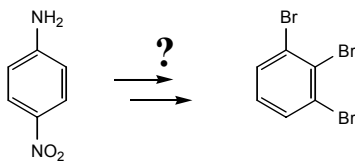


8. Complete as reações a seguir.



9. Mostre como preparar *m*-bromofenol a partir de nitrobenzeno (sugestão: dê uma olhada no problema anterior).

10. Mostre como preparar 1,2,3-tribromobenzeno a partir de *p*-nitroanilina.



11. Você já notou que na grande maioria das formações de sais de diazônio utilizamos HCl junto com NaNO_2 . Dê uma olhada na solução do problema anterior. Por quê foi utilizado H_2SO_4 na primeira formação de sal de diazônio?



Respostas dos Problemas

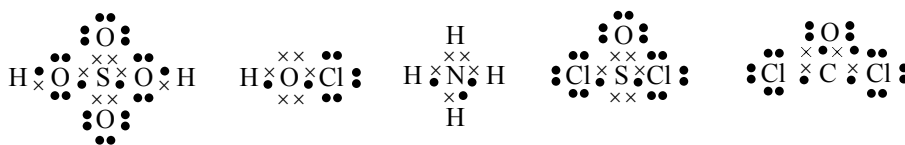
Capítulo 1.1.

As questões deste capítulo são todas de caráter geral e foram formuladas com a intenção de estimular a curiosidade e o desejo de pesquisar. Não tem sentido fornecer respostas a essas questões. Observe, porém, que o componente principal do vinagre e do chá pronto para beber é a água.

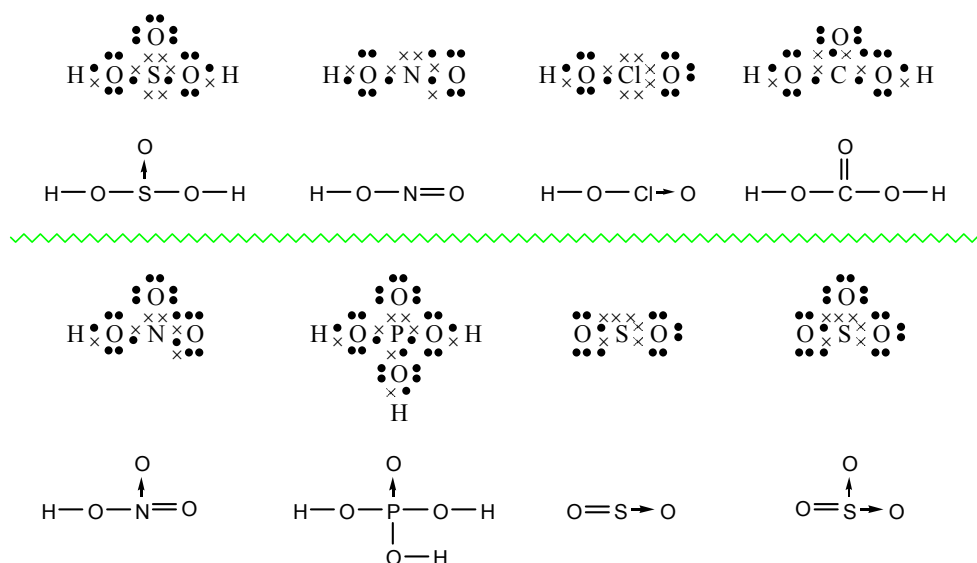
Capítulo 1.2.

Problemas do texto

1.2.1.



1.2.2.



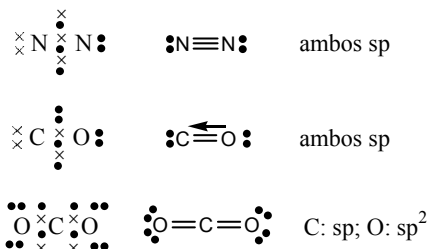
Observação 1. Em muitas estruturas de Lewis, quando o átomo central está ligado a dois átomos iguais, mas usando diferentes tipos de ligação (como no SO_2 , por exemplo), ocorre o fenômeno da **ressonância**,

que veremos mais tarde. Temos que admitir a ressonância neste tipo de estrutura para explicar o fato de que os dois oxigênios do SO_2 são iguais. Dizemos que a molécula de SO_2 é um **híbrido** das duas estruturas representadas a seguir



Observação 2. No caso do enxofre (também fósforo, etc.), que tem orbitais d na camada de valência, é comum que as ligações dativas sejam na verdade equivalentes a ligações duplas, pois pode haver formação de um orbital $p\pi - d\pi$, como veremos adiante.

1.2.3.



N_2 e CO são semelhantes ao acetileno; CO_2 é semelhante ao aleno (você deve, no entanto, realmente esboçar as estruturas com os orbitais moleculares).

1.2.5. Não deve acontecer em uma única etapa, pois o oxigênio da água deve se ligar ao carbono e depois é necessário transpor um hidrogênio (originalmente da água) para outro oxigênio (um dos dois originalmente pertencentes ao CO_2). Para ocorrer em uma única etapa, os requisitos em precisão na orientação de uma molécula em relação à outra seriam muito elevados, o que geralmente resulta em reações muito lentas.

1.2.6. O par [3a e 3b] constitui um par de isômeros *cis-trans*, pois os quatro substituintes estão no mesmo plano. No par [2a e 2b], no entanto, o plano que contém os substituintes da esquerda é perpendicular ao plano que contém os substituintes da direita; não são isômeros *cis-trans*, mas sim enantiômeros, como veremos em ocasião oportuna.

1.2.7. Chamamos de *cis* aquele que tem os substituintes iguais em posições adjacentes.

1.2.8. São possíveis dois compostos: um com os dois cloros em posições adjacentes e outro com os dois cloros em posições opostas (examine a figura 1.2.58, para entender melhor).

Problemas do final do capítulo

1. Li: $1s^2 2s^1$; Be: $1s^2 2s^2$; P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$; S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$; Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$.

2. (a) inválido; (b) válido, 3s; (c) válido, 2p; (d) inválido; (e) válido ($3d-2$), $3d_{x^2-y^2}$.

3. Sim, a configuração eletrônica do oxigênio é igual à do enxofre. Isto, no entanto, deixa de ser verdadeiro se considerarmos as possibilidades de ligações $p\pi - d\pi$ para o enxofre, como veremos mais tarde. O oxigênio não tem orbitais d na camada de valência.

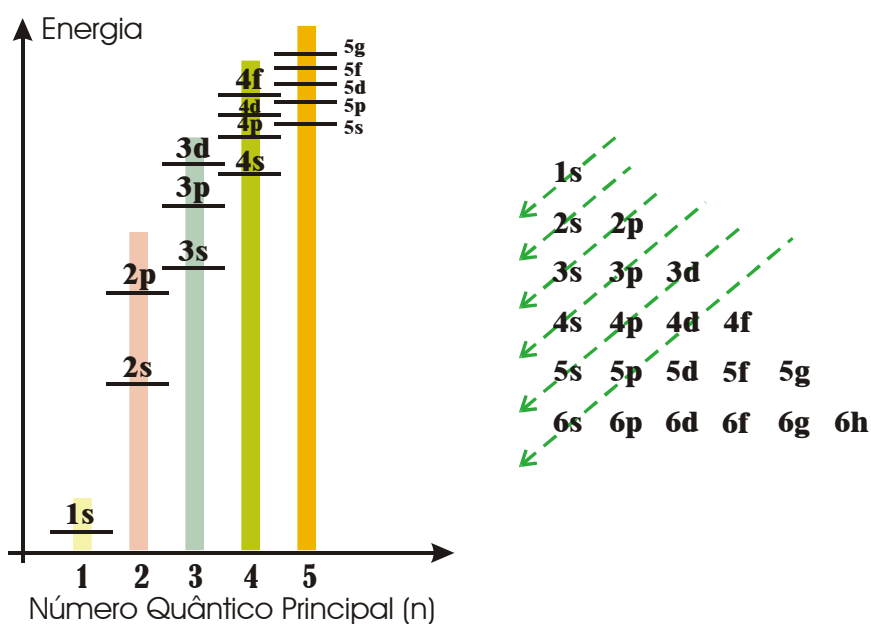
4. H_2SO_4 : sp^3 ; NH_4^+ : sp^3 ; COCl_2 : sp^2 ; H_2SO_3 : sp^3 ; HNO_2 : sp^2 ; HClO_2 : sp^3 ; H_2CO_3 : sp^2 ; HNO_3 : sp^2 ; SO_2 : sp^2 ; SO_3 : sp^2 .

5. H_2SO_3 (ácido sulfuroso), H_2CO_3 (ácido carbônico), H_3PO_4 (ácido fosfórico), H_3PO_3 (ácido fosforoso), H_2SO_4 (ácido sulfúrico).

6. A resposta está na figura 1.2.54. Sim, CH_2Cl_2 e CHCl_3 devem ser polares, pois a soma dos vetores será diferente de zero.

7. $3,028 \times 10^{-19} \text{ J}$; 182 kJ/mol .

8. A diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p deve ser menor do que 182 kJ/mol , pois o orbital de menor energia do próximo nível (3s) tem energia maior do que os orbitais 2p. Compare os níveis aproximados de energia mostrados no diagrama abaixo; aproveite para verificar se o diagrama de energia está de acordo com a regra de preenchimento de orbitais.



9. (a) Be: $1s^2 2s^2$; B: $1s^2 2s^2 2p_x^1$; C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. (b): Be: 0; B: 1; C: 2. (c) Be: 2; B: 3; C: 4. (d) Sim, pois os elétrons não poderiam fazer ligações com o hidrogênio enquanto estivessem emparelhados no orbital 2s; a diferença entre os números correspondentes em (c) e em (b) é 2.

10. Sim, seria claramente compensadora: o ganho em energia ao fazer uma ligação com hidrogênio, mesmo no pior caso (200 kJ/mol), é bem maior do que a energia necessária para promover o elétron do orbital 2s para o orbital híbrido (um valor bem menor do que 182 kJ/mol).

11. N: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$; O: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$; F: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. Sim, o número de elétrons desemparelhados agora é igual ao número de ligações possíveis com hidrogênio; hibridização não aumenta esse número. Uma explicação seria que a hibridização propicia um maior afastamento entre os orbitais ligantes e os pares de elétrons não ligantes; mas devemos considerar também que, nestes casos, *apenas dois* elétrons são promovidos de um orbital de menor energia para outro de maior energia (de 2s para $2sp^3$), enquanto que *três ou mais* elétrons vão de um orbital de maior energia para

outro de menor energia (de $2p$ para $2sp^3$), conduzindo também a uma vantagem energética.

12. O vetor do momento de dipolo do par de elétrons não ligante tem o mesmo sentido que a resultante dos três vetores das ligações N – H e tem sentido contrário ao da resultante dos três vetores das ligações N – F. Observe que não temos como saber qual o *sentido* do vetor resultante final em NF_3 .

Questões do provão

1. B; 2. D; 3. E;

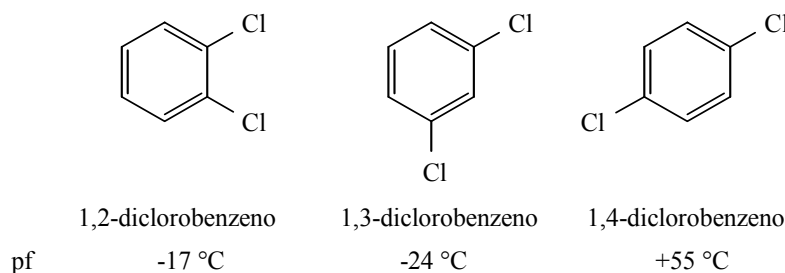
Capítulo 1.3.

Problemas do final do capítulo

1. Sendo o iodeto de sódio muito solúvel em acetona, pode-se fazer uma solução concentrada; nem o brometo de sódio nem o cloreto de sódio são solúveis; assim que esses sais se formam, logo cristalizam e deixam de influir no equilíbrio, que, conseqüentemente, se desloca para a direita (a reação reversa fica com velocidade muito baixa porque a concentração de brometo ou cloreto é muito pequena).

2. Cloreto de sódio, pf $804\text{ }^{\circ}\text{C}$ (composto iônico, ponto de fusão muito alto); ácido oxálico, pf $189,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.) (composto muito polar, com possibilidade de fazer pontes de hidrogênio associando grandes grupos de moléculas); ácido acético, pf $16,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (também polar e podendo fazer pontes de hidrogênio); anidrido acético, pf $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (apesar de ser polar, não tem como fazer ligação de hidrogênio).

3.



Obs: a ordem dos pontos de fusão é semelhante para os xilenos e para os diclorobenzenos, mas isto nem sempre acontece. Para os ácidos clorobenzoicos temos: isômero *orto*, pf = $142\text{ }^{\circ}\text{C}$; isômero *meta*, pf = $158\text{ }^{\circ}\text{C}$; isômero *para*, pf = $243\text{ }^{\circ}\text{C}$. Note, porém, que o isômero *para* continua a ser o de maior ponto de fusão.

4. Resposta: c). Os valores são: isômero *orto* pe $180\text{ }^{\circ}\text{C}$; isômero *meta* pe $172\text{ }^{\circ}\text{C}$; isômero *para* pe $173\text{ }^{\circ}\text{C}$.

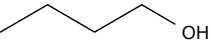
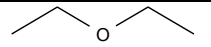
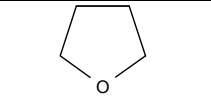
5. 1,5-Dinitronaftaleno, pf $216\text{ }^{\circ}\text{C}$; 1,8-dinitronaftaleno, pf $171\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Os aldeídos têm pontos de ebulição menores do que os álcoois correspondentes porque têm aproximadamente a mesma massa molecular, mas não têm como fazer pontes de hidrogênio, ao contrário dos álcoois.

9.

Substância	Solubilidade em água	Solubilidade em hexano
Etileno glicol	miscível	insolúvel
Glicerol	miscível	insolúvel
Ácido cítrico	64,3 % m/m	insolúvel
Vitamina C	1 g/3 mL H ₂ O	insolúvel
Naftaleno	insolúvel	solúvel
Geraniol	praticamente insolúvel	solúvel
Vitamina A	insolúvel	solúvel

10. O *n*-butanol tem ponto de ebulição muito elevado devido às ligações de hidrogênio que mantêm suas moléculas bem unidas umas às outras. As moléculas de éter etílico não têm hidrogênio capaz de fazer pontes, daí o baixo ponto de ebulição do éter. Ao se dissolverem em água, no entanto, **ambos** os compostos podem fazer ligações de hidrogênio com a água. Experimente também fazer algumas considerações sobre o tamanho e a forma das cadeias, a polaridade, etc., e veja se os dados a seguir, que incluem dados para o tetra-hidrofurano (a massa molar do tetra-hidrofurano difere das dos outros dois compostos por apenas duas unidades), estão de acordo com suas considerações.

	Ponto de ebulição (° C)	Solubilidade em H ₂ O	Momento de dipolo (D)
 n-butanol	117 - 118 °C	7,4 g/100g	1,66
 éter etílico	34,6 °C	6,05 % (m/m)	1,15
 tetra-hidrofurano	66 °C	miscível	1,70

Questões do provão

1. C; 2. B; 3. D;

Capítulo 1.4.

Problemas do texto

1.4.4. **Observação:** não tente fazer esta preparação antes de receber treinamento adequado em técnicas de laboratório, pois é muito perigosa!

Como o ponto de ebulição do éter etílico (produto desejado) é bem menor do que o do álcool etílico (material de partida), é possível fazer a preparação simplesmente destilando uma mistura de álcool (etanol) e ácido sulfúrico concentrado. Geralmente se usa uma mistura contendo volumes iguais de EtOH e H₂SO₄, adicionando mais etanol à medida que o éter formado destila. É importante manter o aquecimento a 125-135 °C. Você pode achar estranho usar uma temperatura de 130 °C, se o ponto de ebulição do etanol é 78 °C; não se esqueça de que o etanol está dissolvido em considerável quantidade de ácido sulfúrico concentrado (que tem ponto de ebulição muito alto), encontrando-se, além disso, fortemente protonado.

Claramente, o etileno é um produto secundário nesta preparação. Na verdade, para obter etileno como produto principal, o que temos que fazer é usar um pouco mais de ácido sulfúrico (20 mL de etanol + 50 mL de H_2SO_4 concentrado) e aquecer mais fortemente (160 – 180 °C).

1.4.5. O grupo $-\text{CH}_3$ tem efeito indutivo *doador* em relação ao hidrogênio, pois *desestabiliza* a carga negativa (em relação ao hidrogênio).

1.4.6. Grupos comuns em moléculas orgânicas contêm geralmente N, O, F, S, Cl, Br, I; todos esses elementos são mais eletronegativos do que o hidrogênio (ou o carbono) e devem ter, portanto, efeito indutivo captor.

1.4.7. Ambos teriam efeito indutivo doador, pois o silício e o boro são menos eletronegativos do que o hidrogênio (ou o carbono).

1.4.8. Sim, é possível. Por exemplo,



1.4.10. Porque são fortemente estabilizados por ressonância.

1.4.11. O *trans*-1,3-pentadieno apresenta possibilidade de ressonância idêntica ao 1,3-butadieno (basta substituir um dos grupos $=\text{CH}_2$ por $=\text{CHCH}_3$ nas estruturas de ressonância do butadieno mostradas na figura 1.4.13). Já para o 1,4-pentadieno, não há interação entre as duplas. Podemos dizer que o 1,3-pentadieno é mais “estável” do que o 1,4-pentadieno, no sentido de que deve ter menor conteúdo de energia potencial; leia, porém, a seção “O conceito de estabilidade”, e preste especial atenção ao esquema 1.4.8.

1.4.12. Não é possível.

1.4.13. Sim, claramente: quanto mais substituído, maior o número de ligações C – H e C – C em posição apropriada para fazer hiperconjugação.

1.4.14. Como os orbitais p (ou sp^3) do cloro estão na terceira camada (3p ou 3sp^3), não podem fazer boa superposição com o orbital p vazio do carbocátion, que é um orbital 2p. As diferenças de tamanho e de distribuição de fases não permitem uma combinação eficiente entre esses orbitais.

1.4.15. Sim, pois não poderia ocorrer estabilização tão eficiente do carbocátion numa possível decomposição, como ocorre com os *gem*-dióis.

Problemas do final do capítulo

2. Não, não seria correto. Após formação de um pouco de aldeído, este poderia já reagir com o dicromato presente formando o ácido. O produto final deve ser uma mistura de ácido, aldeído e álcool que não reagiu.

Sim, o resultado deve ser diferente nos casos (a) e (b) (especialmente se a velocidade da reação for maior do que a velocidade da adição), pois:

- Em (a), a primeira gota do reagente que cai pode oxidar um pouquinho de álcool a aldeído, que então se dilui entre as moléculas de álcool; a próxima gota traz oxidante que terá maior probabilidade de encontrar moléculas de álcool do que de aldeído; a situação vai se repetir por um bom tempo, mas a probabilidade do oxidante encontrar moléculas do aldeído vai aumentando. O resultado final será possivelmente uma mistura contendo uma quantidade não muito pequena de aldeído, junto com ácido e com álcool que não reagiu.
- Em (b), cada gota de álcool que cai é oxidada a aldeído, **que se encontra em uma solução contendo grande quantidade de oxidante**. Naturalmente, o aldeído deve ser todo oxidado a ácido. A mistura final deverá conter apenas ácido e álcool que não reagiu.

3. (a) correta; (b) incorreta; (c) incorreta.

4. (a) Sua velocidade duplicará (será multiplicada por 2), pois:

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{51 \text{ kJ/mol}}{8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \times \text{K)}} \times \left(\frac{1}{20 + 273 \text{ K}} - \frac{1}{30 + 273 \text{ K}} \right) = 0,69$$

$$\therefore \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = e^{0,69} = 1,99 \approx 2$$

(b) Seria de 81 kJ/mol.

5. 70,6 kJ/mol.

6. 1:a, efeito indutivo; 2: b, efeito mesomérico; 3: b, hiperconjugação.

7. Os *gem*-dióis são normalmente pouco estáveis devido à estabilidade relativamente grande do carbocátion mostrado no esquema 1.4.7 e na figura 1.4.21. Os três átomos de cloro presentes no hidrato de cloral apresentam efeito indutivo captor, desestabilizando o carbocátion correspondente e dificultando a perda de água para este composto.

8. O pK_a do ácido láctico é 3,83, em perfeito acordo com a sugestão que você deve ter feito de que deveria estar entre 3,175 (ácido iodoacético) e 4,756 (ácido acético).

9.

Composto	pK_a
2	0,65
4	1,29
3	2,86
1	4,76

10.

Composto	pK_a
2	4,19
3	2,83
1	1,23

Capítulo 1.5.

Problemas do texto

1.5.2. Ruptura heterolítica, em ambos os casos.

1.5.3. Sim, pois o carbocátion pode receber um par de elétrons para formar uma ligação covalente.

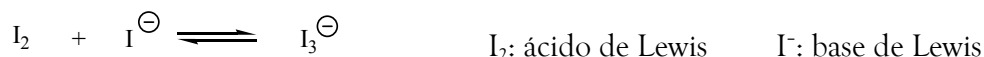
1.5.4. Nos haletos BX_3 é sp^2 ; nos ânions BX_4^- é sp^3 .

1.5.6. Sim, bases moles devem corresponder *geralmente* a átomos doadores maiores, pois baixa eletronegatividade e alta polarizabilidade são propriedades associadas a átomos grandes.

Problemas do final do capítulo

1. A solução em benzeno é um ácido mais forte (veja esquema 1.5.5: em água, o ácido existente é essencialmente H_3O^+ , mais fraco do que HCl , que deve ser o ácido presente na solução em benzeno).

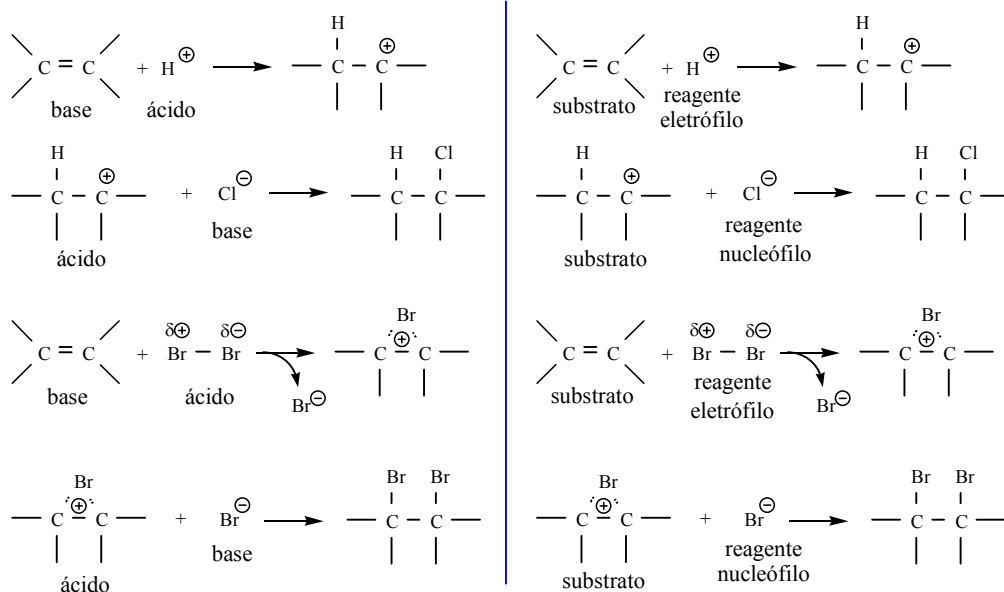
2.



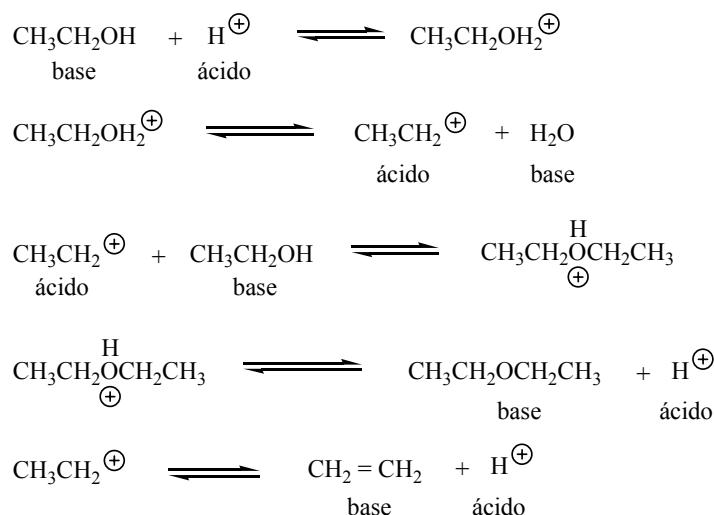
3. (a): esquerda; (b): direita; (c): direita; (d): direita.



5.



6.



Capítulo 2.1.

Problemas do texto

2.1.1. Aziridinas correspondem a epóxidos; hidrazinas correspondem a hidroperóxidos.

2.1.2. Nos óxidos de aminas não pode haver ligação $p\pi - d\pi$ porque nem o oxigênio nem o nitrogênio dispõem de orbitais d na camada de valência. Nos ácidos sulfúrico e fosfórico, por outro lado, pode ocorrer este tipo de ligação.

2.1.3. Sim, pode-se interpretar desta forma: o carbono ligado ao metal tem alta densidade de carga negativa e deve comportar-se como base (tem possibilidade de ceder um par de elétrons para ligar-se a um ácido); o metal seria o ácido de Lewis, por raciocínio semelhante.

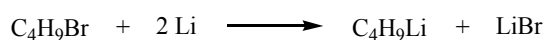
2.1.4. Na molécula de água, a carga negativa é mais concentrada no oxigênio, deixando este elemento com características básicas, e deixando o hidrogênio com características ácidas.

2.1.5. Espera-se que o carbono (a parte básica do reagente de Grignard) se ligue ao hidrogênio (a parte ácida da água), formando um hidrocarboneto; o MgBr^+ deve “ligar-se” ao OH^- formando $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$.

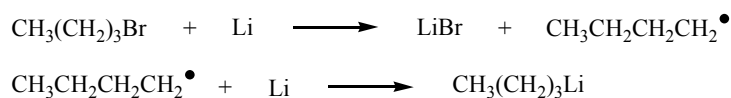
2.1.6. Butano e hidróxido de lítio.

Problemas do final do capítulo

1. (a) Equação balanceada:

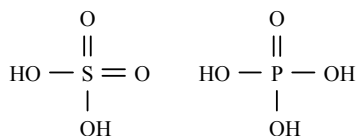


(b) Mecanismo: como foram solicitadas *sugestões* de mecanismos, há muitas respostas possíveis. A seguir está uma sugestão bem aceita, porque está de acordo com muitos dados experimentais:



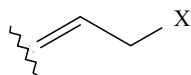
2. Sim, é natural chegar a essa conclusão, pois se esses organometálicos fizessem facilmente essas reações de substituição, a reação aconteceria *durante* a preparação, não resultando nenhum organometálico dessa reação. Note, porém, que com haletos mais reativos a substituição pode realmente acontecer, criando obstáculos à preparação dos correspondentes organometálicos.

3.



4. Não, pois os haletos de sódio e de magnésio são compostos iônicos. Os haletos de alquilo, com diferença de eletronegatividade entre o carbono e o halogênio bem menor, têm ligações covalentes.

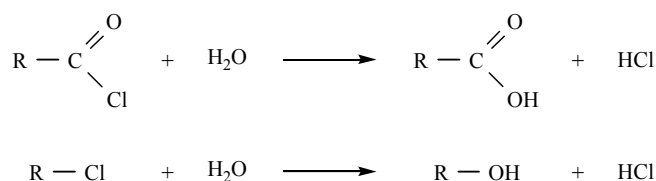
5. Haleto alílico:



7. Aromáticos: c, f, i, m.

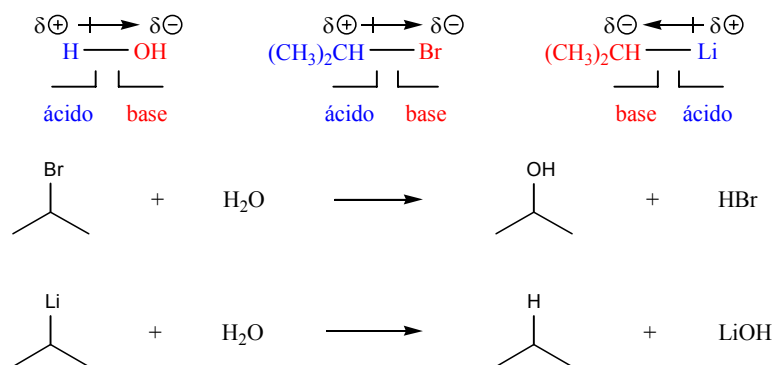
8. O oxigênio tem dois pares de elétrons não-ligantes, e o nitrogênio tem um. Nos compostos furano e pirrol, esses átomos podem se re-hibridizar para sp^2 , ficando com 1 par de elétrons não-ligantes no orbital p: desta forma eles (esses elétrons) estabelecem uma ponte para fechar o ciclo dos elétrons π , e elevam o número de elétrons para 6, como requerido pela regra de Hückel.

9.



10. Um ácido sulfônico e HCl.

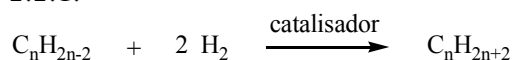
11.



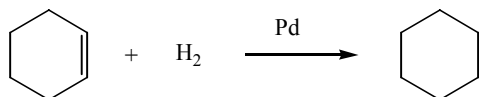
Capítulo 2.2.

Problemas do texto

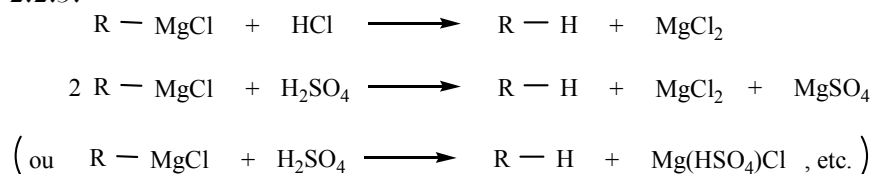
2.2.1.



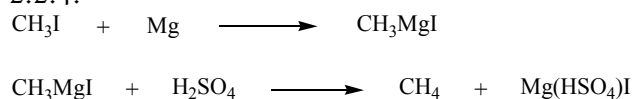
2.2.2.



2.2.3.

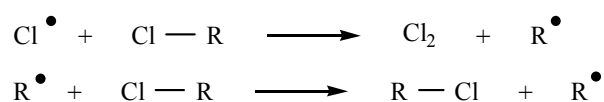


2.2.4.



2.2.5. Em geral, gases não têm solubilidade muito grande em líquidos. Para obter uma solução de metano em éter seria necessário utilizar pressão ou então usar uma quantidade muito grande de éter. É mais simples coletar o gás sobre água, como você já deve ter visto em experimentos simples de laboratório.

2.2.6.



2.2.7. Sim, devem estar sujeitas à ação de inibidores, pois dependem dos radicais para sua ocorrência. Substâncias que reajam rapidamente com radicais, formando radicais “estáveis”, devem ser bons inibidores.

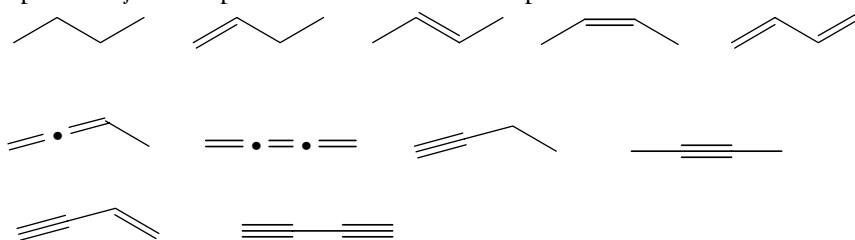
2.2.8. De fato, pode não ser irrelevante, pois o hidrogênio retirado da segunda molécula de alcano pode estar em posição diferente de onde estava o radical: temos assim, nesta reação, uma mudança de posição do radical.

2.2.9. Basta agitar a gasolina com água; os alcanos são insolúveis em água e permanecerão como uma fase separada, enquanto que o álcool se dissolverá na fase aquosa.

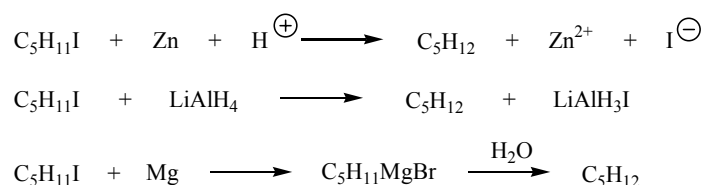
Problemas do final do capítulo

1. Sim, deve se formar uma *pequena* quantidade de etano por reação entre dois radicais metilo. É claro que o etano assim formado pode também reagir com cloro para formar cloroetano (C_2H_5Cl).

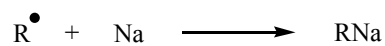
2. Você deve ter encontrado a maioria das fórmulas abaixo, mas talvez tenha tido dificuldade com algumas, como as que contêm duplas em ligações consecutivas. Aquela que é, talvez, mais difícil de lembrar é a do próprio butano; temos forte tendência a concluir, erradamente, que todas as substâncias presentes na mistura original sofreram hidrogenação. Observe que este não é um desses chamados “pegas” de problemas acadêmicos, mas pode realmente acontecer em um problema real: o “produto” obtido em uma reação poderia já estar presente no material de partida.



3.



4.



5. Não seria possível, já que o organo-sódio deve fazer substituição em outra molécula de haleto dando a reação de Wurtz, como mostrado no problema anterior.

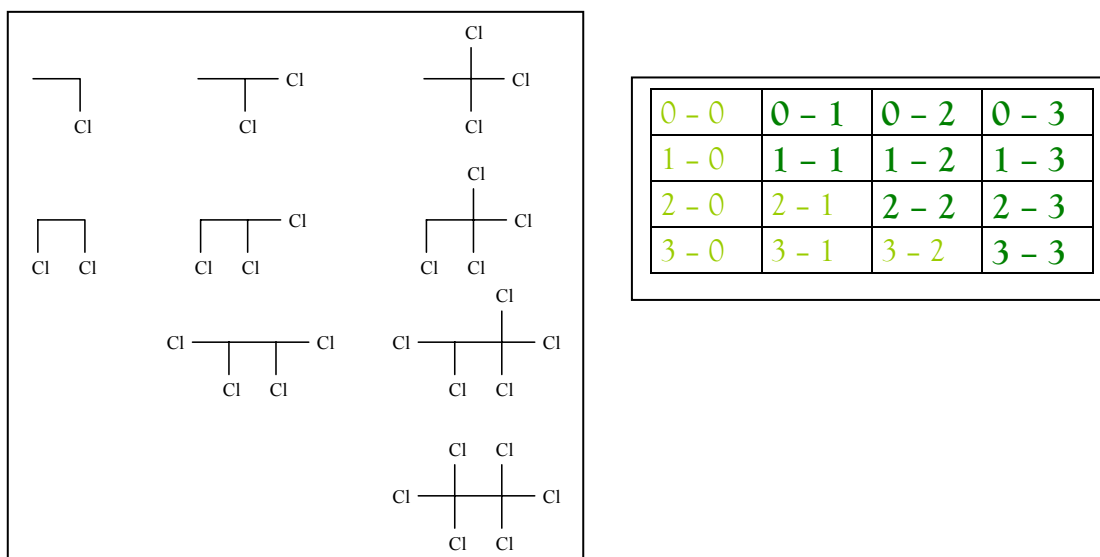
6. O processo utilizado consiste em aquecer uma pequena quantidade do composto orgânico com sódio metálico; qualquer halogênio presente no composto orgânico transforma-se assim em haleto de sódio. Dissolvendo o produto em água e filtrando,

obtém-se uma solução transparente. Se adicionarmos um pouco de solução de nitrato de prata, veremos a precipitação do haleto, se houver. Reflita, porém, sobre as seguintes questões:

- (a) Você acha que seria necessário neutralizar a solução aquosa para eliminar OH^- *antes* de adicionar AgNO_3 ?
 (b) Essa neutralização poderia ser feita adicionando HCl ?

7. Do metano: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

Do etano: 9 compostos.



8. (a) Transformaria o penteno nos dois haleto e converteria esses haleto em pentano com zinco/ácido, com LiAlH_4 ou transformando em reagentes de Grignard e decompondo com H_2O .

(b) Não é relevante, já que ambos os haleto formados podem produzir pentano pelas reações citadas.

Capítulo 2.3.

Problemas do texto

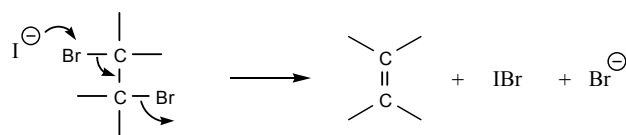
2.3.1. Sim, pois participa da reação, acelerando-a, e não é consumido.

2.3.2. Sim, pois o ácido de Lewis pode provocar a desidratação: um par de elétrons não ligante do oxigênio do álcool pode ligar-se ao orbital vazio do ácido de Lewis da mesma forma que se liga ao H^+ . Na verdade, esta reação já foi utilizada por muitos químicos; Stoll e colaboradores, por exemplo, fizeram em 1953 uma desidratação do ciclopentanol (obtendo ciclopenteno) passando os vapores do álcool em um tubo contendo um catalisador à base de alumina aquecido a 380-400 °C.

2.3.3. (a) composto 1, 1 produto (3-metil-buteno-1); composto 2, 1 produto (2,4-dimetil-penteno-2); composto 3, 1 produto (2-metil-propeno); composto 4, 2 produtos (2,3-dimetil-buteno-1 e 2,3-dimetil-buteno-2).

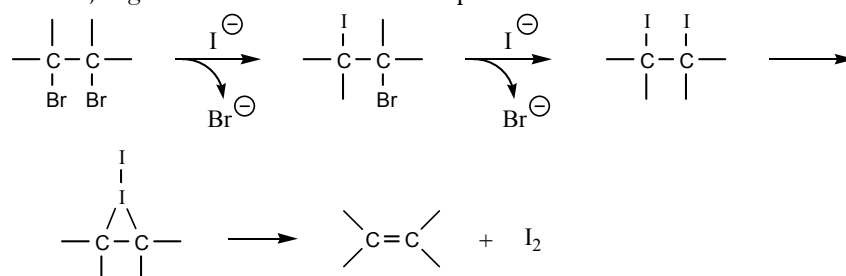
(b) para o composto 4, deve predominar o 2,3-dimetil-buteno-2.

2.3.4.



Forma-se brometo de sódio, que é insolúvel em acetona e precipita, deslocando o equilíbrio para a direita.

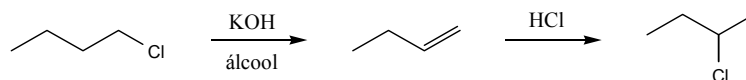
Observação: em alguns casos (brometos primários) este tipo de reação parece ocorrer por outro mecanismo, segundo evidências estereo-químicas:



Mas em qualquer caso forma-se brometo insolúvel.

2.3.7. Sim, é possível. Escreva as equações químicas que você poderá perceber isto com facilidade.

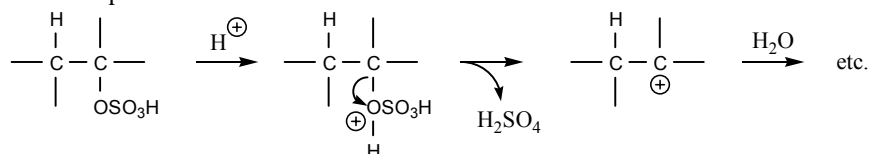
2.3.9.



2.3.10. Tanto no primeiro como no segundo casos, um carbocátion secundário é transformado em carbocátion terciário. No terceiro caso ocorre o contrário; o segundo carbocátion deve ser mais estável do que o carbocátion anterior porque apresenta menor tensão angular (um anel de quatro carbonos foi transformado em um anel de 5 carbonos).

2.3.11. Espera-se que, com hidroquinona, a reação obedeça à regra de Markovnikov, pois a hidroquinona suprimirá os radicais e a reação ocorrerá pelo mecanismo iônico.

2.3.12. O mecanismo mais óbvio seria, naturalmente, o reverso da reação que formou o sulfato ácido de alquilo:



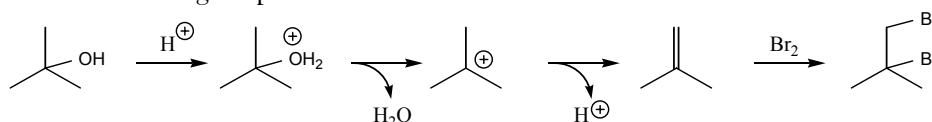
2.3.13. Sim, deve seguir a regra de Markovnikov, pois ocorre através de carbocátions.

2.3.14. Sim, existe possibilidade de rearranjo, pois ocorre através de carbocátions.

Problemas do final do capítulo

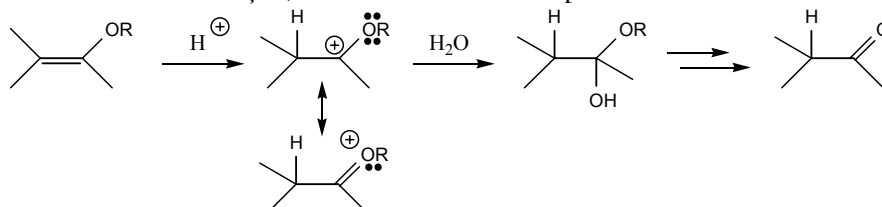
1. Sim, claramente as duas reações são o inverso uma da outra. Para fazer a reação ocorrer no sentido que desejamos, podemos usar todos os artifícios normalmente usados para deslocar equilíbrios. Ácido sulfúrico diluído (com bastante água) tende a facilitar a hidratação; concentrado, facilita a desidratação; se usarmos aquecimento, podemos em muitos casos destilar a olefina (junto com água ou não), deslocando o equilíbrio para formar mais olefina. Naturalmente, esta destilação só pode dar resultado porque a olefina tem ponto de ebulição menor do que o do álcool correspondente; e por qual razão as olefinas têm ponto de ebulição menor do que os álcoois correspondentes?

2. Parte do bromo pode reagir com uma pequena quantidade de água presente formando ácidos (HBr, HBrO, HBrO₃); o ácido pode protonar o grupo OH do *tert*-butanol, provocando saída de água – esta reação deve ser relativamente fácil porque o carbocátion formado é terciário – e perda de H⁺ para formar a olefina (veja esquema 2.3.2); em seguida essa olefina reage rapidamente com bromo formando o dibrometo.



Observe que nesta seqüência de reações temos a formação de água; o aumento de velocidade observado no decorrer da reação pode ser devido à formação de maiores quantidades de ácido.

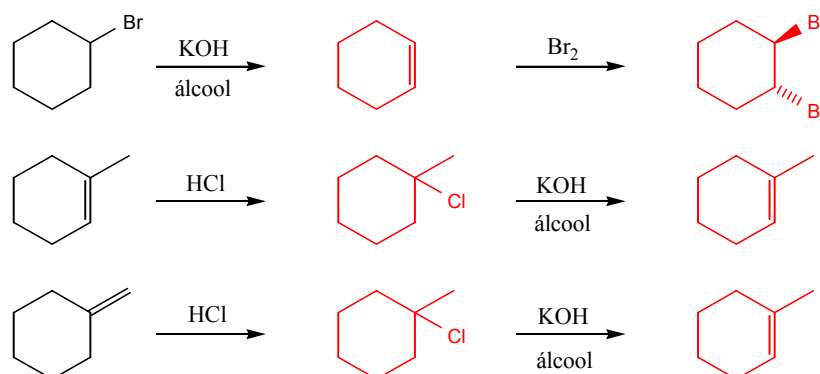
3. (a) A adição de H⁺ à dupla de um éter enólico é muito favorecida porque o carbocátion (e também o estado de transição) é muito estabilizado por ressonância.

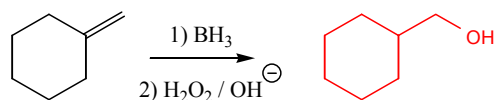


(b) Não, os cloretos vinílicos não devem se hidrolisar com a mesma facilidade, pois o cloro não pode estabilizar carbocátions com a mesma eficiência que o oxigênio.

4. Uma maneira bem simples seria reagir buteno-1 com HCl para obter 2-clorobutano, e fazer uma desidroalogenação, que daria principalmente o *trans*-buteno-2 desejado.

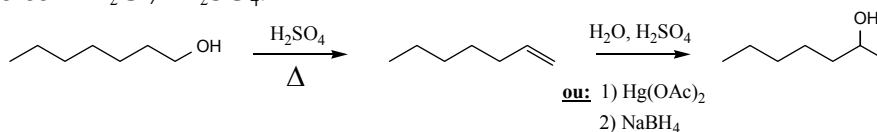
5.





6. Poderíamos fazer uma desidratação do ciclopentanol, aquecendo com ácido sulfúrico ou fosfórico, destilando o produto (ciclopenteno) para fora da mistura reacional (o ponto de ebulição do ciclopenteno é 44 °C; do ciclopentanol é 141 °C; por que é mesmo que existe toda essa diferença?). Oxidação do ciclopenteno com OsO_4 ou KMnO_4 forneceria o *cis*-ciclopenteno-1,2-diol, enquanto que oxidação com ácido peroxifórmico forneceria o isômero *trans*.

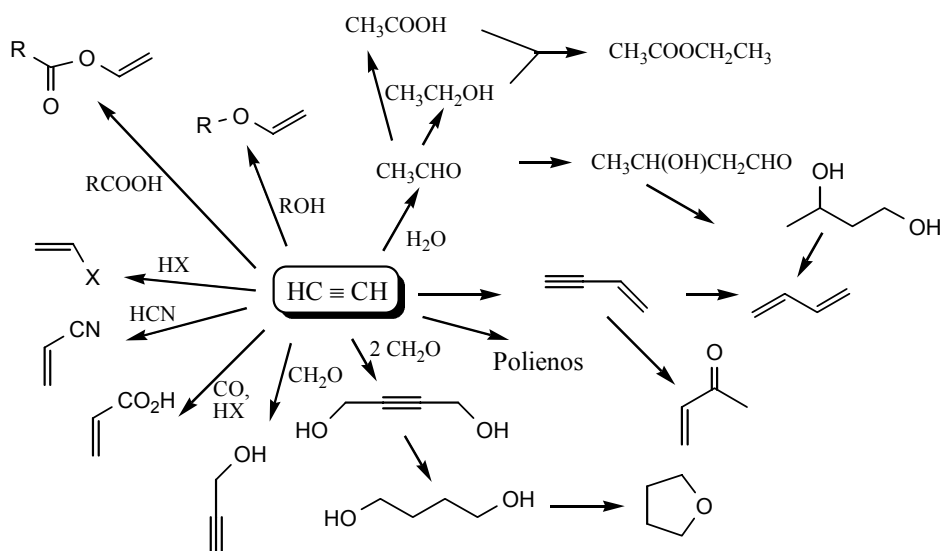
7. Uma maneira simples seria transformar 1-heptanol em 1-hepteno, e depois fazer a hidratação com $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$:



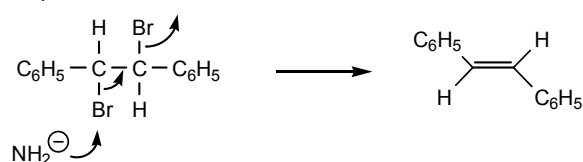
Capítulo 2.4.

Problemas do texto

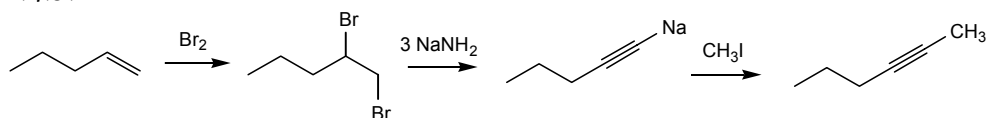
2.4.1.



2.4.2.

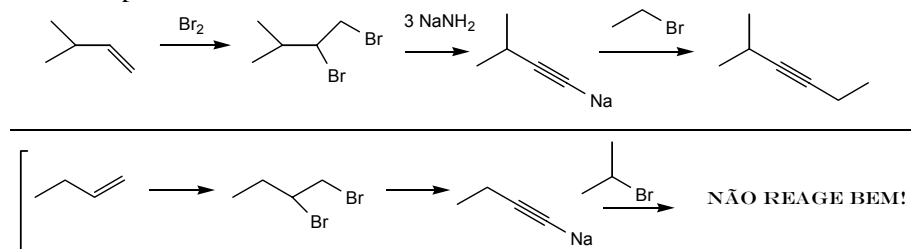


2.4.3.



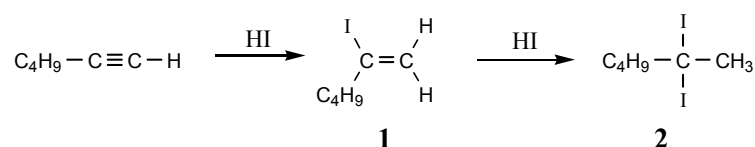
Adição de bromo ao hexeno-2 e desidroalogenação daria origem, provavelmente, a mistura de isômeros.

2.4.4. Começaria com 3-metil-buteno-1 porque a substituição requerida na última etapa utiliza um haleto primário.



2.4.5. Cada um dos ânions formados pela retirada de um H^+ é estabilizado por ressonância; ânion mais estável corresponde a composto mais ácido. Não é difícil perceber que quanto maiores as possibilidades de ressonância (para estabilizar o ânion), mais ácido é o hidrocarboneto, nestes casos.

2.4.6.



Inicialmente deve formar-se principalmente o carbocátion vinílico secundário (mais estável do que o primário), gerando o iodeto 1. Depois forma-se principalmente o cátion no carbono que já contém o halogênio, gerando o di-iodeto 2.

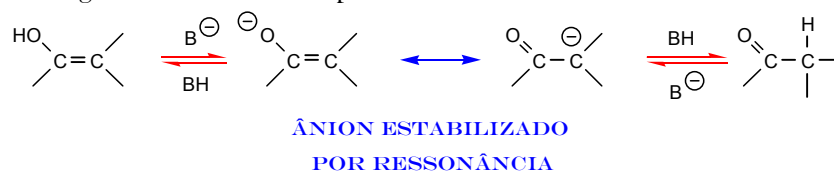
$$2.4.7. K = \frac{[\text{ceto}]}{[\text{enol}]} = \frac{86}{14} = 6,14$$

$$\Delta G = -RT \ln 6,14 = -8,315 \times 10^{-3} \times 298 \times 1,815 = -4,5 \text{ kJ/mol}$$

$$2.4.8. K = \frac{[\text{ceto}]}{[\text{enol}]} = \frac{100 - 1,5 \times 10^{-4}}{1,5 \times 10^{-4}} = \frac{100}{1,5 \times 10^{-4}} = 6,7 \times 10^5$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -8,315 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \times \text{K}} \times 298 \text{ K} \times \ln(6,7 \times 10^5) = -33 \text{ kJ/mol}$$

2.4.9. Um mecanismo bem razoável seria o esquematizado a seguir, que se inicia pela retirada do hidrogênio ácido do enol pela base.

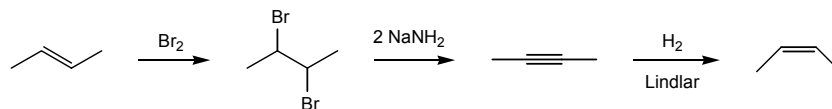


A reação deve ser relativamente fácil de ocorrer como consequência da relativa estabilidade do ânion deixado quando a base retira H^+ do enol: o ânion é estabilizado por ressonância.

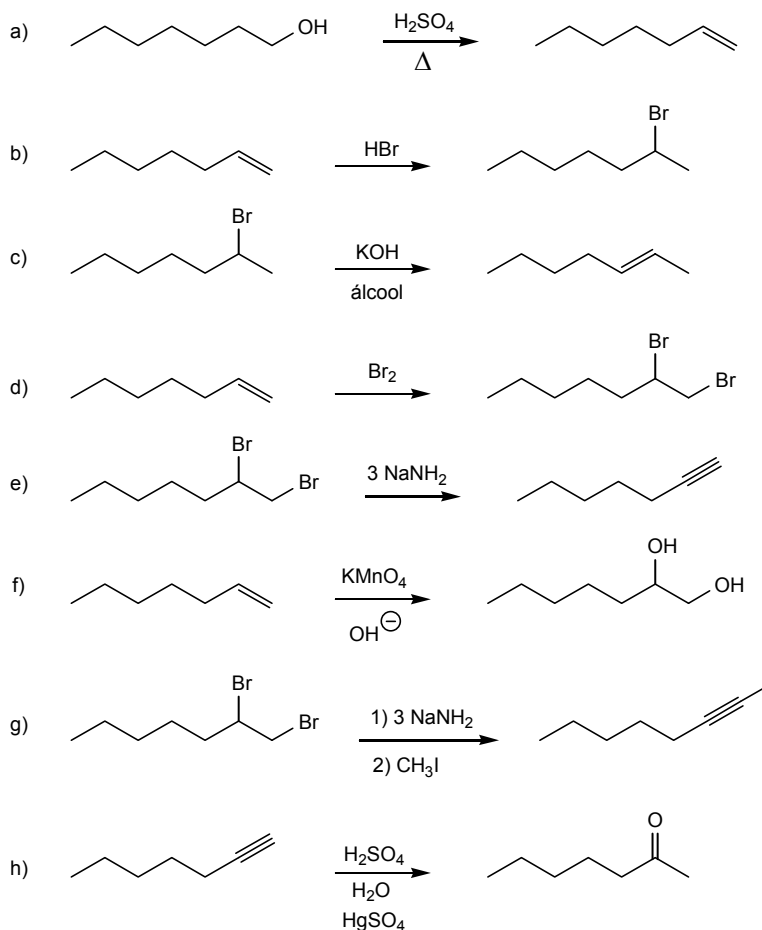
2.4.10. De acordo com a resposta dada ao problema anterior, os éteres enólicos não seriam atacados por bases, pois não dispõem do hidrogênio ácido que os enóis têm.

Problemas do final do capítulo

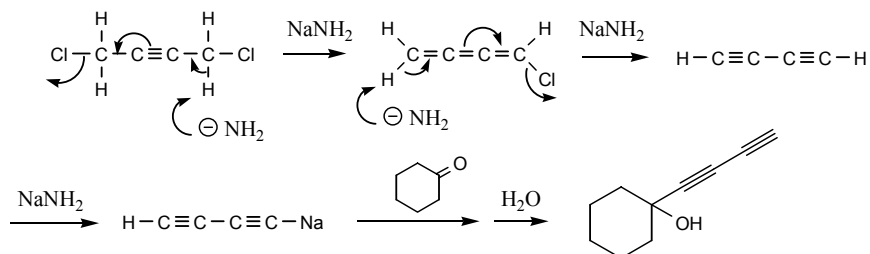
1.



2.



3.



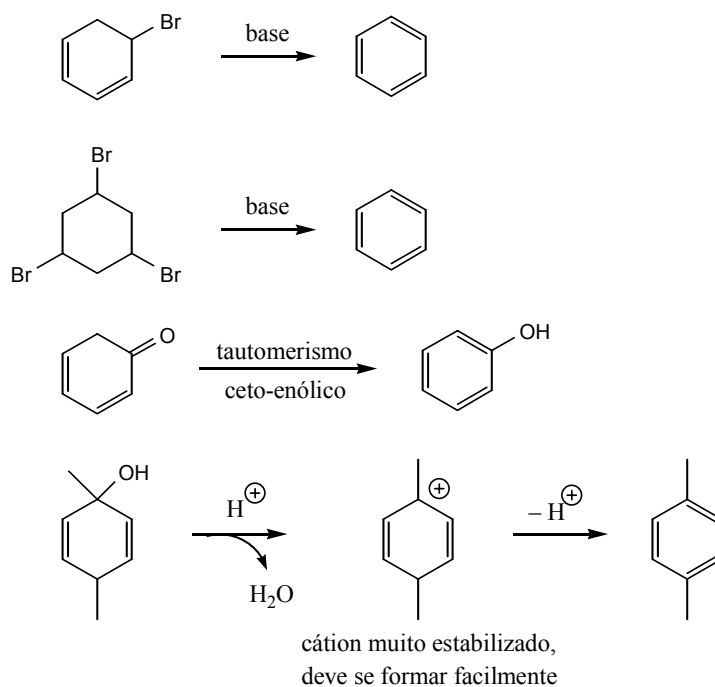
4. O meio utilizado (ácido fórmico a 85 %, sob refluxo) é bem desidratante, pois tem relativamente pouca água. O equilíbrio entre álcool e alceno fica deslocado para o sentido de formação do alceno. Com relação ao alcino, porém, a diferença de energia entre alcino e cetona (o produto final da hidratação, depois da tautomerização) é muito grande; a hidratação do alcino é um processo essencialmente irreversível. Em outras palavras, o pouco de água que tem no meio é suficiente para fazer a hidratação do alcino; como a

reação não reverte em escala apreciável (é muito desfavorecida pela diferença de energia), a cetona que se forma vai se acumulando.

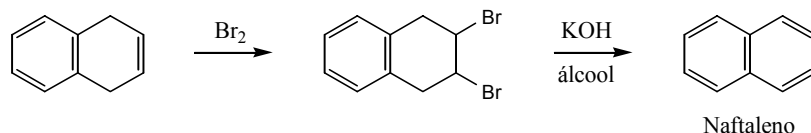
Capítulo 2.5.

Problemas do texto

2.5.1.

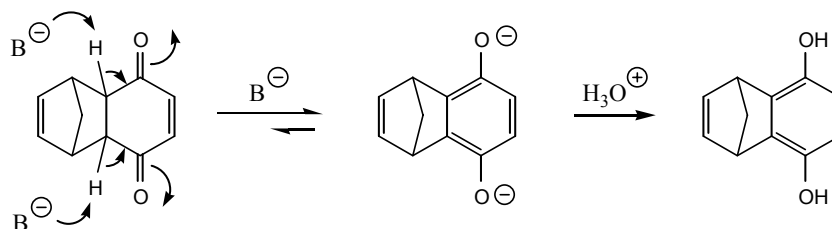


2.5.2. O material de partida possui apenas um anel aromático, enquanto o produto (naftaleno) é todo aromático. Devemos esperar que adição de bromo à dupla ligação, seguida de eliminação de duas moléculas de HBr, leve ao produto desejado com facilidade.



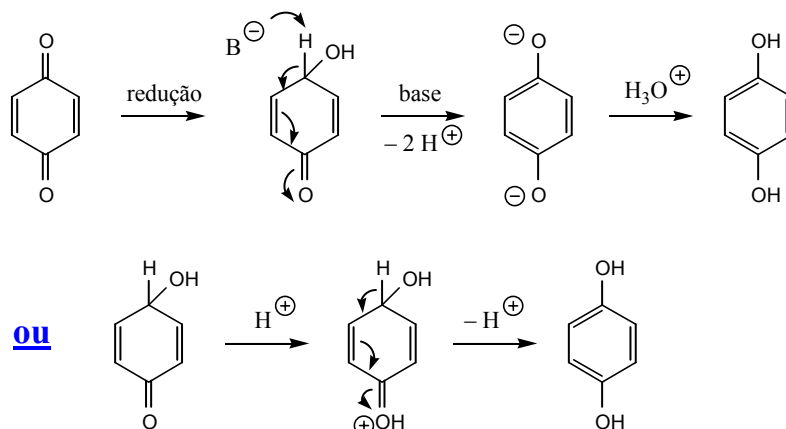
Compare esta reação com a adição de bromo a alcenos seguida de eliminação de duas moléculas de HBr para formar alcinos, e explique a diferença (você acha que seria razoável pensar na formação de uma tripla ligação em um anel de 6 carbonos? E na formação de um aleno neste mesmo anel?).

2.5.3.



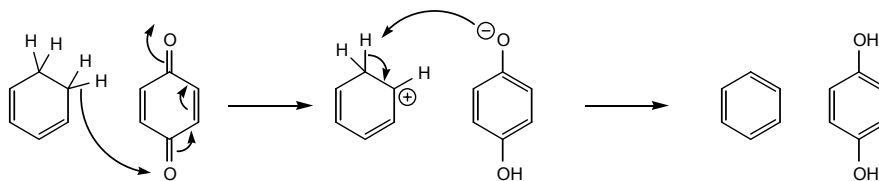
Trata-se de um equilíbrio ceto-enólico; a base acelerou as reações do equilíbrio, e o produto preferiu ficar na forma enólica; a forma enólica é normalmente menos estável, mas aqui é mais estável por ser aromática.

2.5.4.



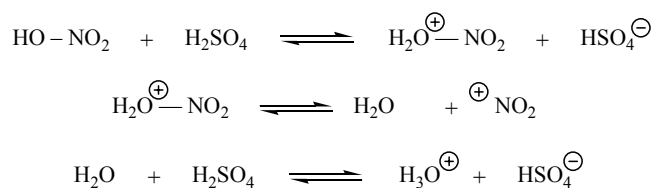
É mais um exemplo de equilíbrio ceto-enólico, com o enol sendo favorecido por ser aromático.

2.5.5.

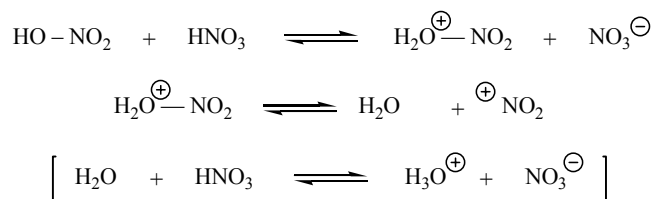


A primeira etapa é uma reação relativamente incomum, que ainda não vimos: trata-se de uma transferência de hidreto (o hidrogênio sai de uma molécula *levando* o par de elétrons; ele sai como H^-). Não é difícil de justificar num caso como este, em que o carbocátion formado é muito estável.

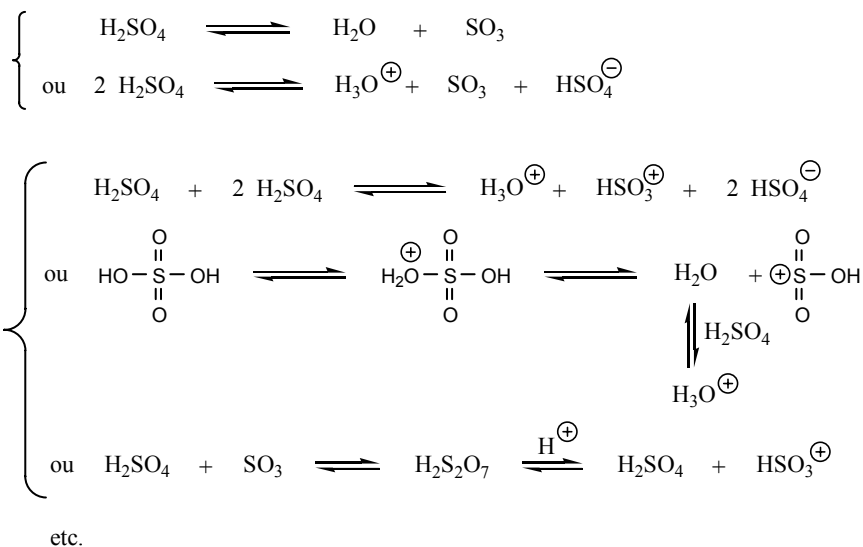
2.5.6.



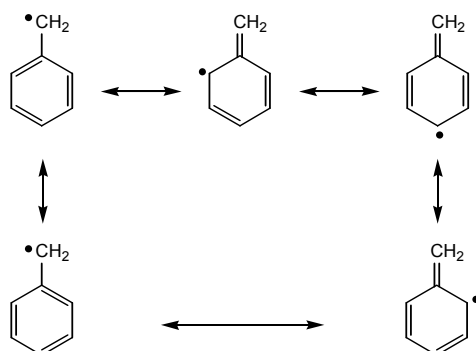
2.5.7.



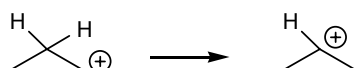
2.5.8.



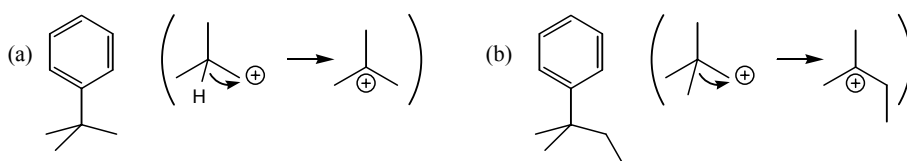
2.5.9.



2.5.10. Rearranjo do carbocátion:

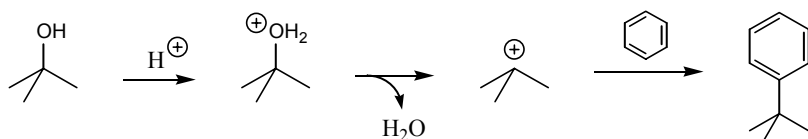


(segue-se alquilação normal de Friedel-Crafts).



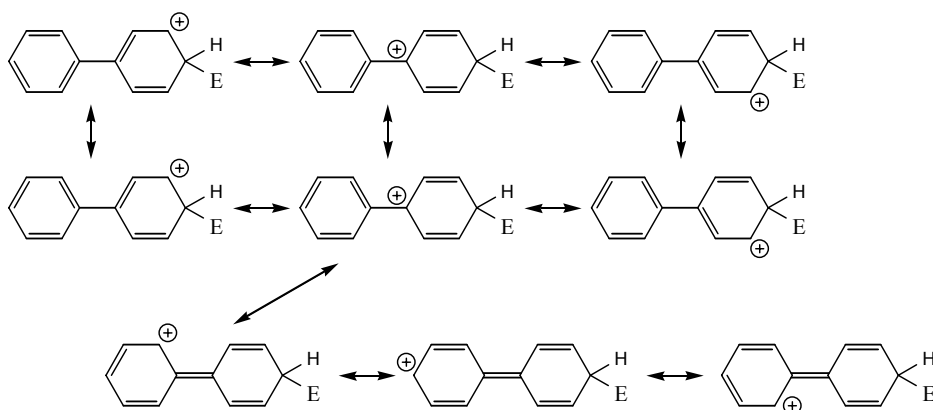
A razão é a mesma: rearranjo do carbocátion antes de fazer a reação de Friedel-Crafts.

2.5.11.



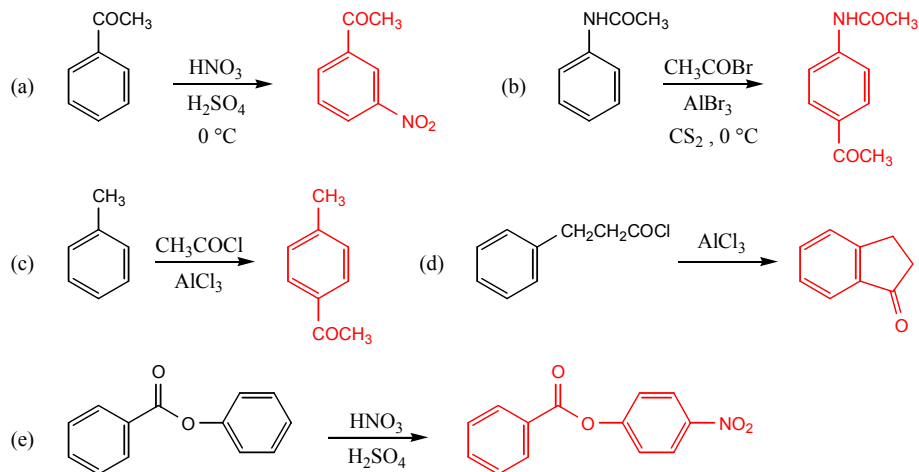
2.5.12. Sim, todos são estabilizados por ressonância com doação de um par de elétrons do oxigênio. Em todos os casos há uma forma canônica em que todos os átomos têm o octeto completo.

2.5.13.



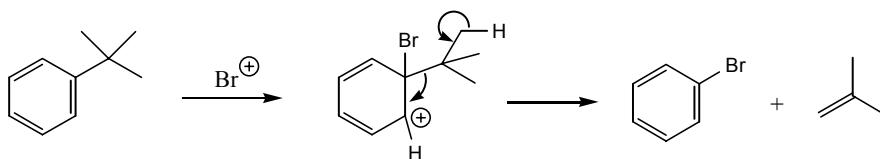
Problemas do final do capítulo

1.

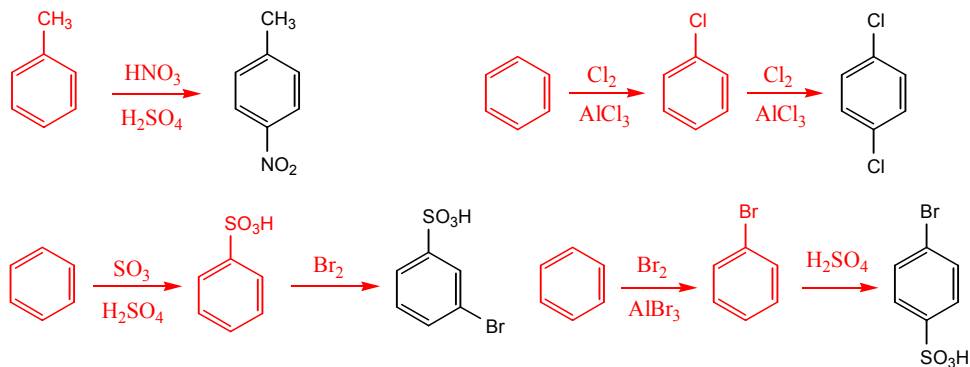


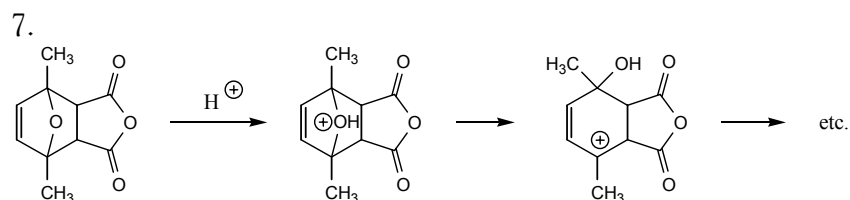
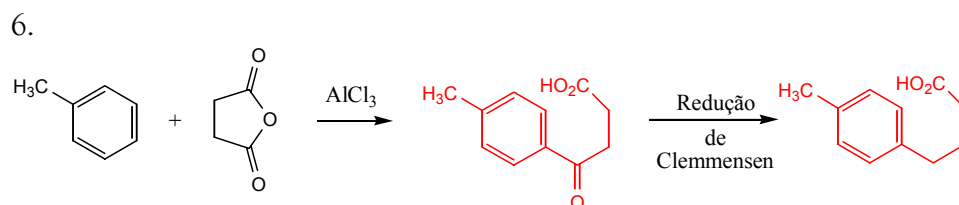
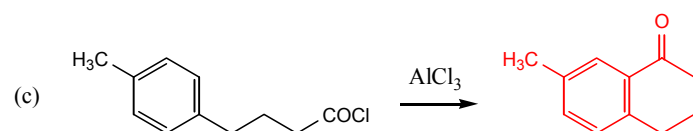
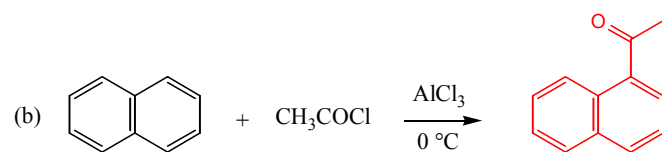
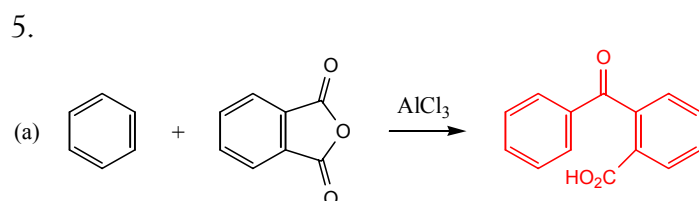
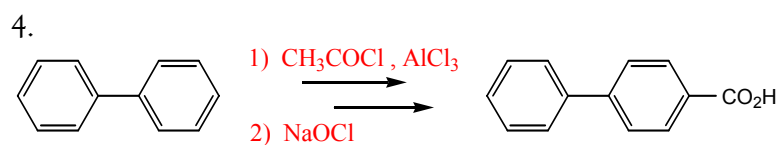
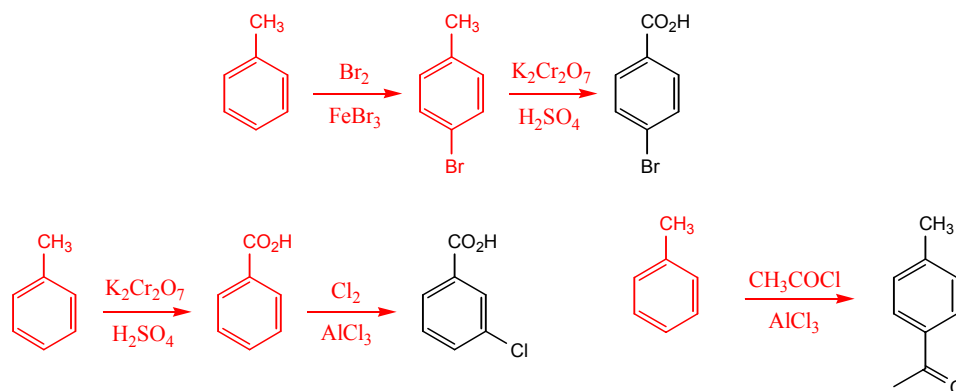
Na reação (e), é claro que a carbonila desativa o anel da esquerda, e o oxigênio tipo fenólico ativa o anel da direita.

2.

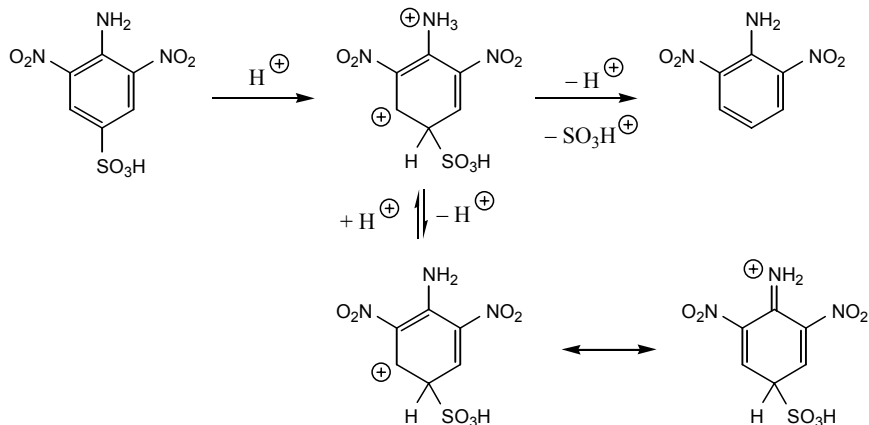


3.



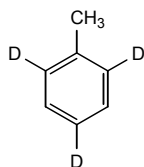


9.



10. (a) O bromo desativa o anel para a entrada de H^+ . A desativação produzida pela forma protonada da amina não é tão grande.

(b)

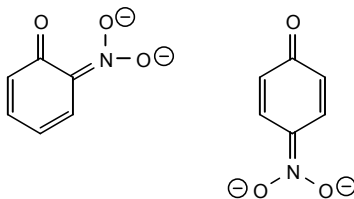


Capítulo 2.6.

Problemas do texto

2.6.1. sp^3 em todas

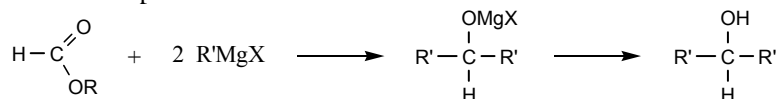
2.6.3. Os isômeros *orto* ou *para* têm formas canônicas mais estáveis por terem a carga negativa no carbono onde está o grupo captor.



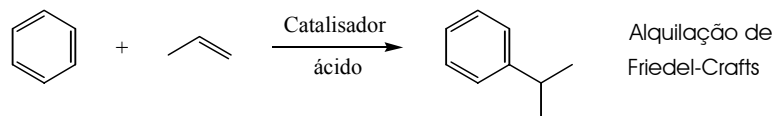
2.6.4. Sim, a redução de ésteres produz álcoois primários. A redução de aldeídos também produz álcoois primários (ou metanol, no caso do formaldeído) e a redução de cetonas produz álcoois secundários.

2.6.5. (a) Álcoois primários; (b) álcoois secundários; (c) álcoois terciários; (d) álcoois terciários. Sim, existe uma diferença: os álcoois terciários obtidos em (d) têm, obrigatoriamente, dois grupos R iguais entre si.

2.6.6. Sim, os *formiatos* produzem álcoois secundários.

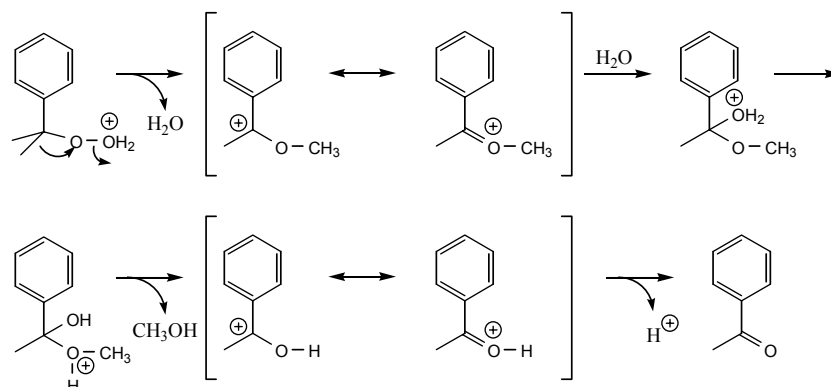


2.6.7. O método óbvio seria a reação de propileno com benzeno em presença de um catalisador ácido.

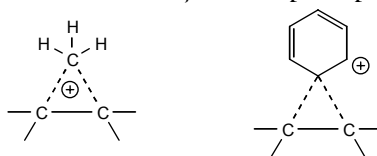


Dê uma olhada no esquema 2.5.22 e releia a seção “Friedel-Crafts: usar alquilação ou usar acilação?” do capítulo 2.5.

2.6.8. O mecanismo é o mesmo mostrado no esquema 2.6.17, apenas mudando o grupo que migra.



Quanto à última pergunta, quando temos mais do que um grupo que possa fazer uma migração 1,2, deparamo-nos com o fato de que ***alguns grupos migram com velocidade muito maior do que outros***. A aptidão migratória parece depender da capacidade que o grupo tenha para estabilizar uma carga positiva no carbono que está migrando, o que sugere um estado de transição do tipo representado abaixo.

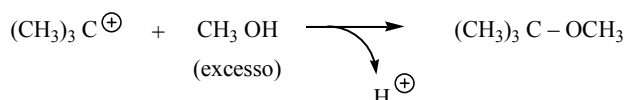
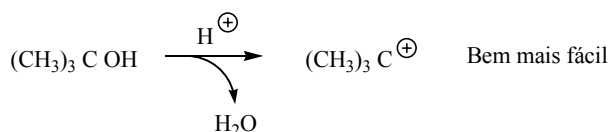
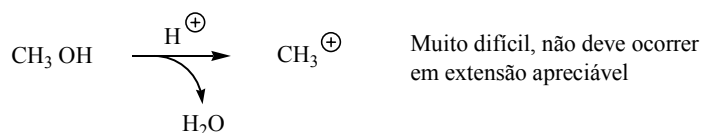


Você pode ver nessas sugestões de estados de transição que o segundo deve mesmo ser bem mais estável do que o primeiro.

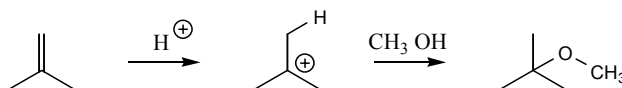
2.6.9. Não, não se pode usar panela de alumínio, pois o alumínio reage fortemente com NaOH ou KOH formando aluminatos e hidrogênio. O termômetro, feito de vidro, também não poderia ser mergulhado na mistura. É preciso pôr o termômetro no interior de um tubo fechado de ferro ou de cobre para mergulhar na mistura.

2.6.10. Não, pois a substituição em haleto terciário não daria bom resultado. A alternativa viável seria reagir *tert*-butóxido de potássio com iodeto de metilo.

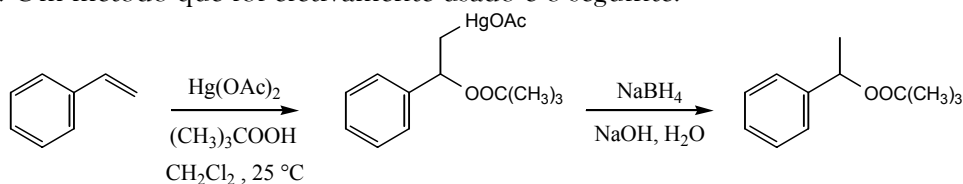
2.6.11. Possivelmente sim, pois deverá se formar apenas o carbocátion terciário, muito mais estável do que o carbocátion metílico; se usarmos grande excesso de metanol, o carbocátion reagirá muito mais provavelmente com metanol (e não com *tert*-butanol), dando o produto desejado.



Na indústria é feita, na realidade, a reação entre isobutileno e metanol, em presença de catalisadores ácidos.



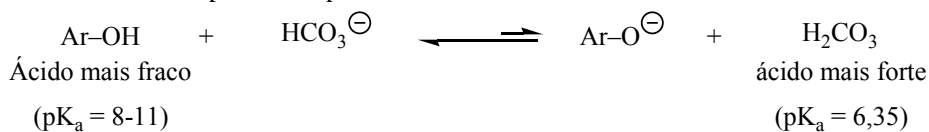
2.6.12. Um método que foi efetivamente usado é o seguinte.



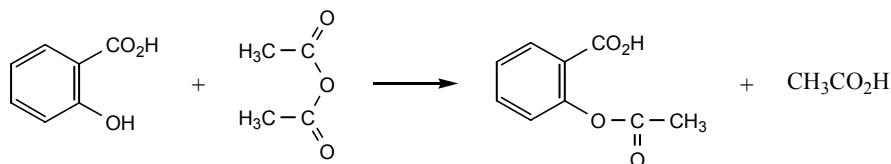
Medite sobre a orientação da adição observada.

2.6.13. A ordem de reatividade é $\text{CH}_3\text{OH} > \text{primário} > \text{secundário} > \text{terciário}$. O potássio é mais reativo do que o sódio. O *tert*-butanol, sendo pouco reativo, levaria muito tempo para reagir com sódio; é melhor usar potássio. Já o etanol reage bem com o sódio, e não há razão para usar potássio (mais caro e mais difícil de manipular, devido à sua alta reatividade).

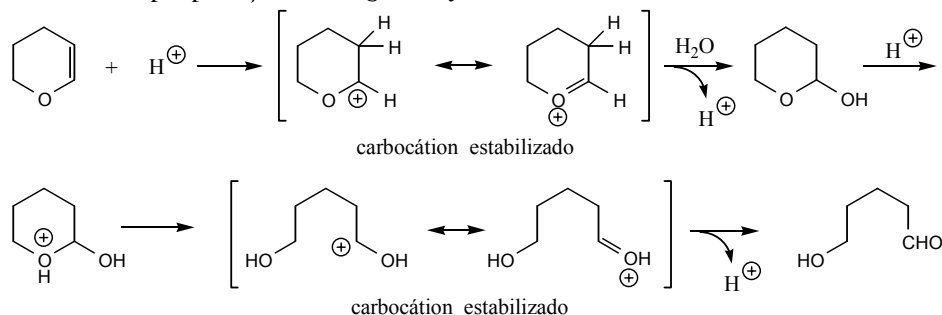
2.6.14. Não, pois o ácido carbônico é um ácido mais forte do que os fenóis; o equilíbrio abaixo ficaria deslocado para a esquerda.



2.6.15.



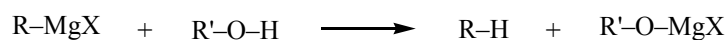
2.6.16. Esta é uma preparação de *Organic Syntheses*.



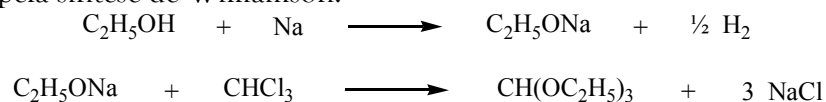
2.6.17. Sim, pois o radical formado deve ser mais estável no caso do éter isopropílico (é mais substituído do que o radical correspondente no éter etílico).

Problemas do final do capítulo

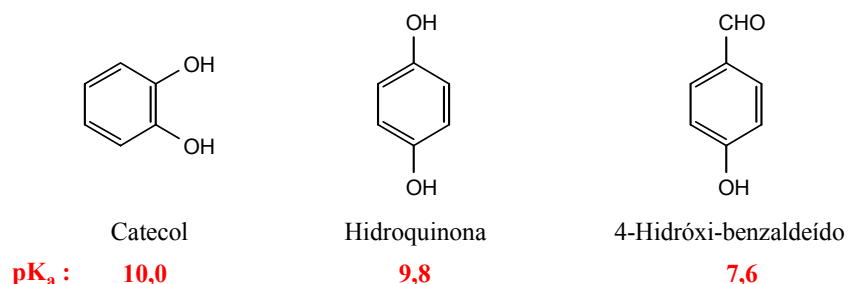
1.



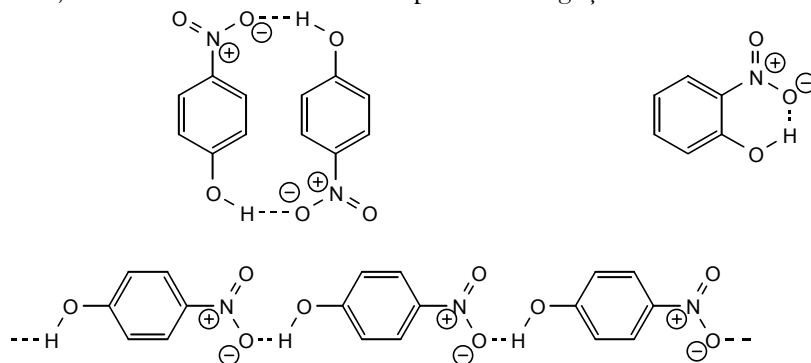
2. Pode ser pela síntese de Williamson:



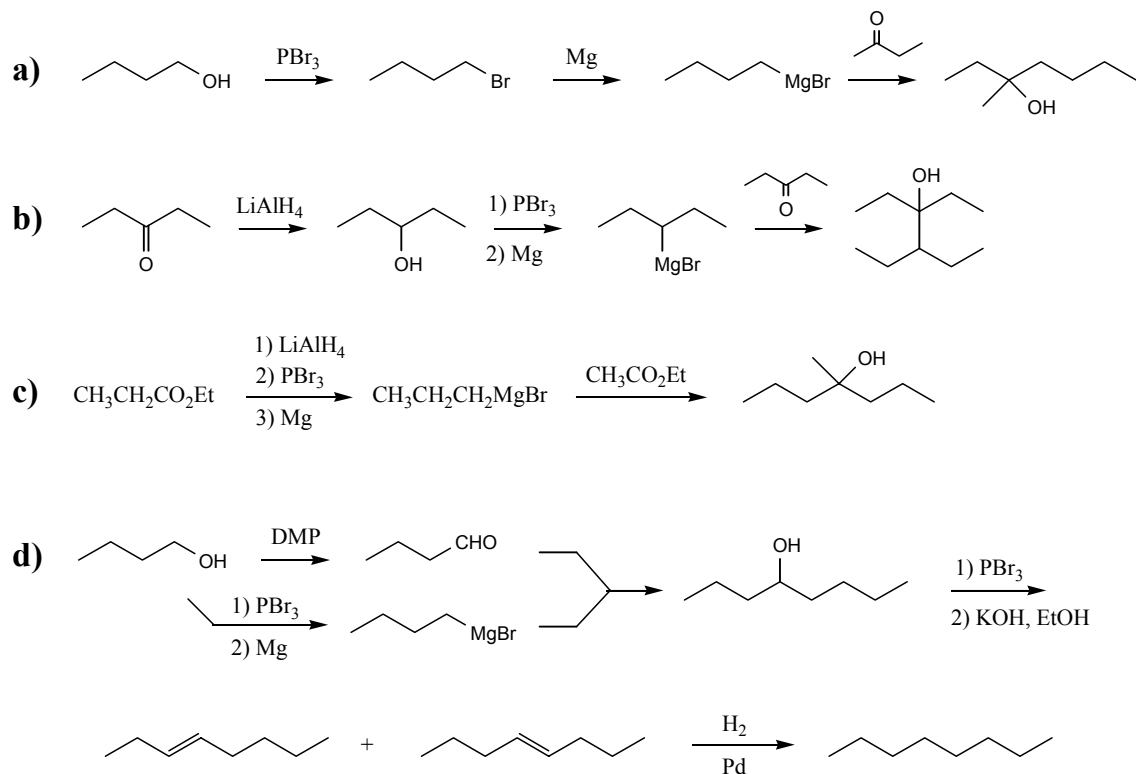
3.



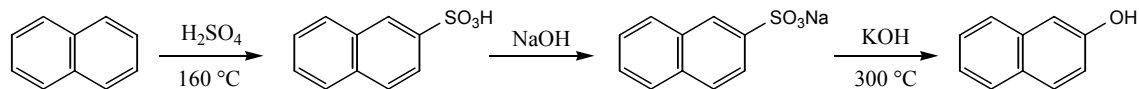
4. O *p*-nitrofenol faz ligações de hidrogênio intermoleculares muito fortes que elevam seu ponto de fusão. O *o*-nitrofenol, por outro lado, pode fazer ligações de hidrogênio intramoleculares, diminuindo sua tendência para fazer ligações intermoleculares.



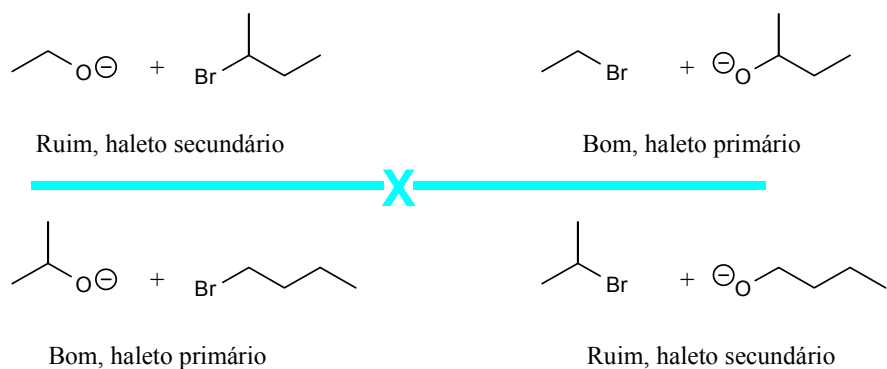
6.



7.



8.

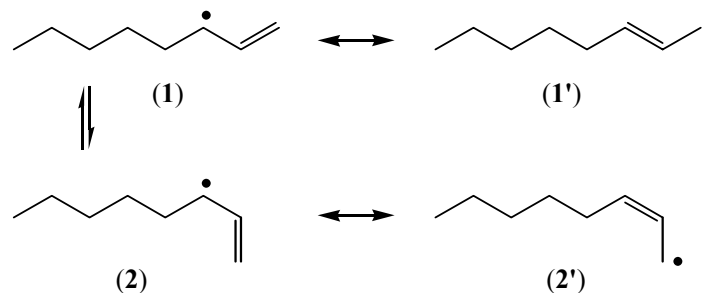


Capítulo 2.7.

Problemas do texto

2.7.1. O carbocátion terciário forma-se com grande facilidade a partir de *tert*-butanol, permitindo fácil substituição (S_N1).

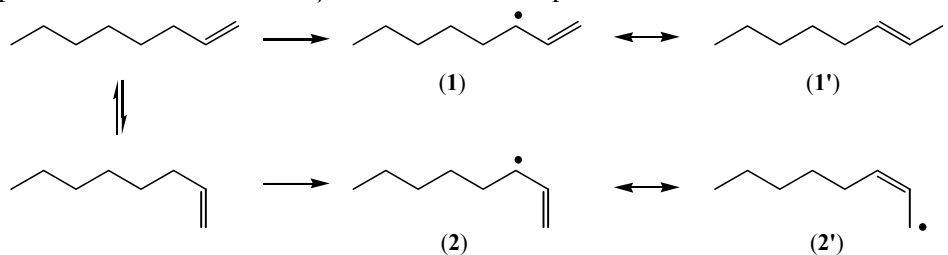
2.7.2. Formou-se o radical alílico, que por ressonância está presente tanto no carbono secundário quanto no primário; além disso, rotação em torno de uma das ligações pode gerar (2) e (2'):



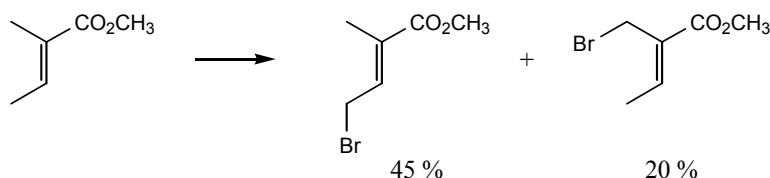
O bromo pode agora atacar em qualquer das posições que têm características de radical.

É muito importante que você note que a transformação de (1) em (2) não é ressonância, mas sim equilíbrio, pois os núcleos dos átomos alteraram sua relação espacial.

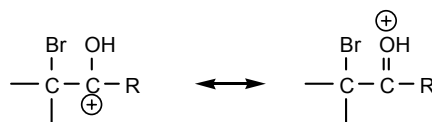
É possível também explicar os resultados admitindo-se que os radicais, depois de formados, não sofrem mais modificação de conformação (uma explicação talvez preferível, já que a ligação que sofreu rotação no esquema acima tem característica de dupla parcial): neste caso a rotação ocorreu *antes* que o radical fosse formado.



2.7.3.



2.7.5. Porque o carbocátion produzido da maneira indicada é fortemente estabilizado por ressonância:



2.7.6. Sim, pois a função do PX_3 seria de produzir um haleto de acilo, o que agora não é necessário.

2.7.7. Pode-se usar PCl_3 , pois não ocorre troca de halogênios nessas reações, e o PX_3 serve apenas para fazer o haleto de acilo, que depois é hidrolisado. O halogênio que entra em α vem de X_2 , e não de PX_3 .

2.7.8. (a) Resulta um carbeno, que depois faz outras reações. Dê uma olhada na seção “Parênteses: pequena digressão” do capítulo 2.6. (b) Reação de Reimer-Tiemann, em “Substituição eletrofílica no anel aromático”, capítulo 2.6.

2.7.9. É claro que não, pois o CO_2 reage com os reagentes de Grignard. É preciso usar nitrogênio ou, melhor ainda, argônio.

Problemas do final do capítulo

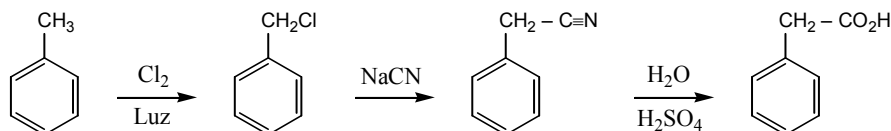
1.

- | | | |
|---|---|---|
| a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ | c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |
| d) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ | | e) $\text{R} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| f) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ | g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ | h) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ |
| i) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3] \text{Br}^-$
(sal de fosfônio) | | j) $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3$ |
| k) $[\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{S}^+ (\text{CH}_3)_2] \text{Br}^-$
(sal de sulfônio) | | l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ |

2. Os haletos alílicos (como também os benzílicos) sofrem substituição nucleofílica com grande facilidade (tanto $\text{S}_{\text{N}}1$ como $\text{S}_{\text{N}}2$); mesmo os reagentes de Grignard, que normalmente não fazem substituição nucleofílica, podem reagir com haletos alílicos.

No primeiro caso a reação foi feita com alta concentração de haleto e com reação rápida, favorecendo a substituição nucleofílica (procure ter certeza de que entendeu porquê). Já no segundo caso, com o haleto bem diluído, a reação de substituição torna-se menos provável.

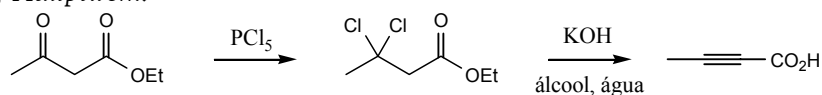
3.



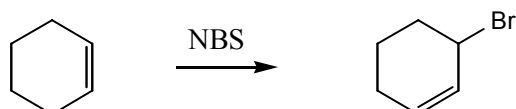
4. Em *Organic Syntheses Coll. Vol. 5*:

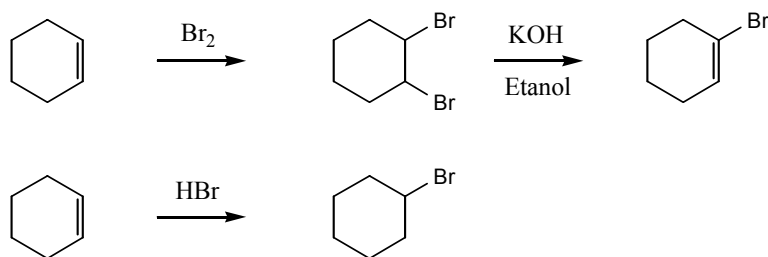


Em *Beilstein, Hauptwerk*:

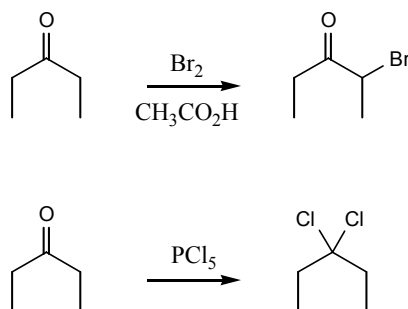


5.

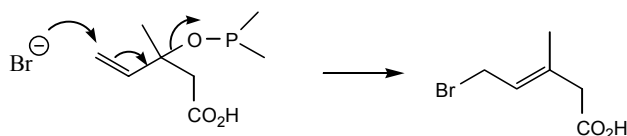




6.



7. Quando há duplas C=C em posições apropriadas, é comum que reações de substituição nucleofílica ocorram com rearranjo alílico (principalmente quando o carbono que contém o grupo-que-sai é terciário, dificultando substituição neste centro), que é o que aconteceu aqui.

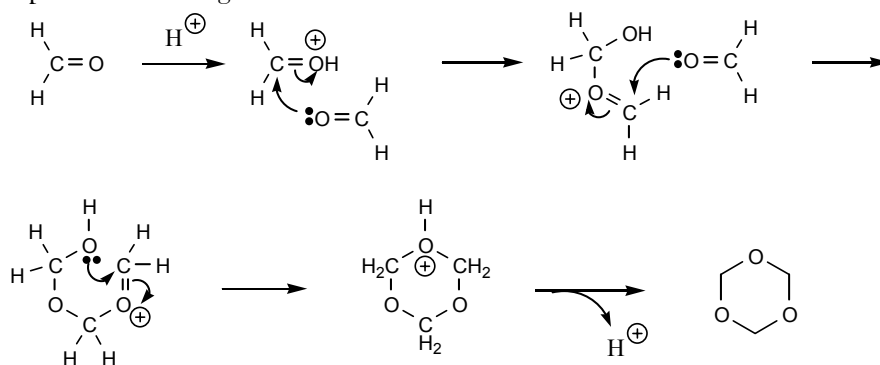


Dependendo da conformação do substrato no momento do ataque, podem ser formados os isômeros E e Z da dupla que se forma.

Capítulo 2.8.

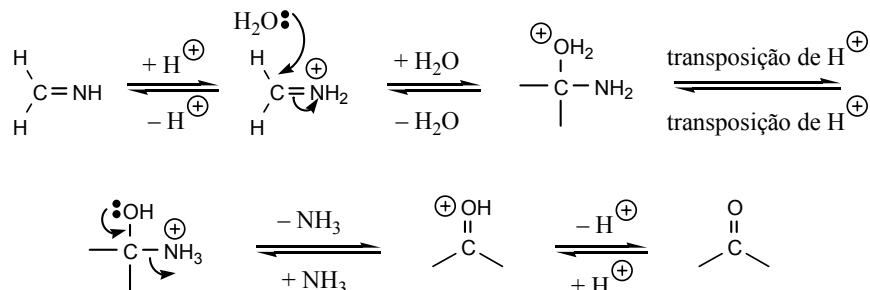
Problemas do texto

2.8.1. Naturalmente, várias propostas diferentes podem ser formuladas. Uma proposta razoável é apresentada a seguir.



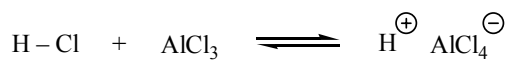
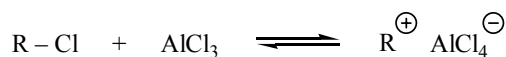
2.8.2. É claro que não, pois o reagente de Grignard seria destruído pela água. A alternativa viável seria produzir formaldeído na forma de gás (aquecendo um de seus polímeros, trioxano ou paraformaldeído) e borbular o gás na solução do reagente de Grignard.

2.8.3.

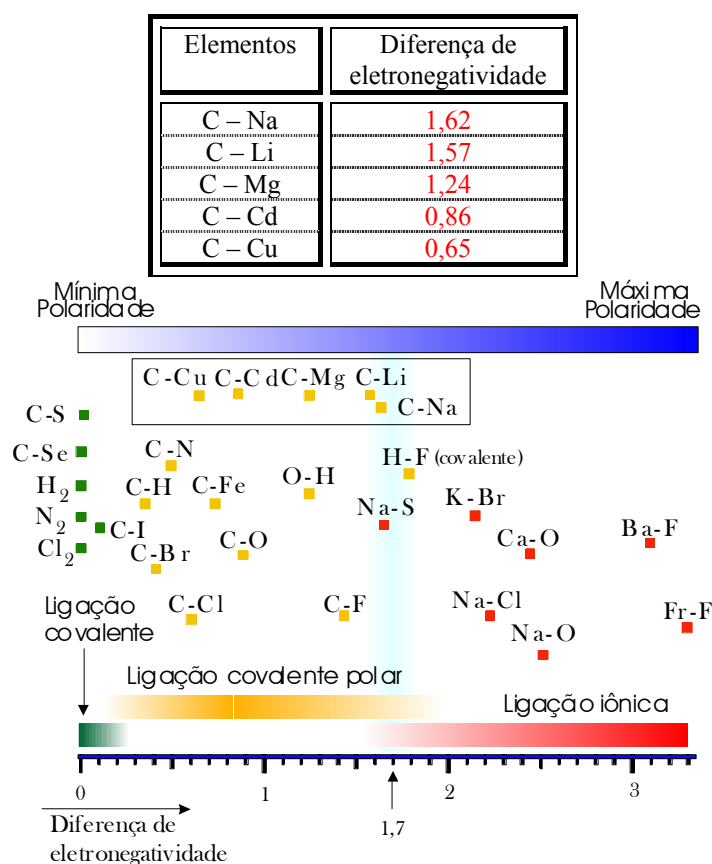


2.8.4. A reação de Reimer-Tiemann.

2.8.5. Tanto AlCl_3 como ZnCl_2 são ácidos de Lewis (têm orbitais vazios que podem aceitar pares de elétrons para fazer ligações covalentes). Uma mistura de HCl com AlCl_3 , por exemplo, pode formar um ácido prótico muito mais forte (do que o HCl), o HAlCl_4 . Compare as reações abaixo.

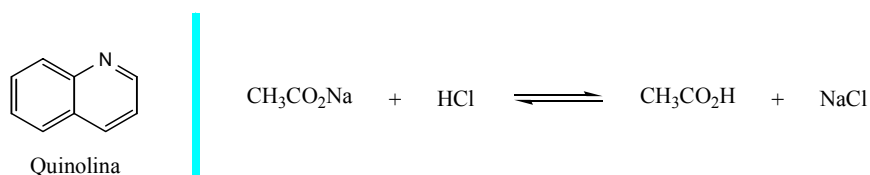


2.8.6.



Todas as diferenças são no sentido de deixar a carga negativa no átomo de carbono, que é assim o nucleófilo, ou base. Maior diferença de eletronegatividade implica em maior valor da carga negativa parcial, sugerindo fortemente que a maior diferença corresponde a um carbono mais básico, ou mais nucleofílico.

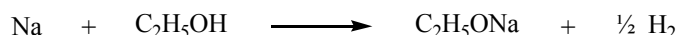
2.8.7. Seria uma substância básica, capaz de reagir com HCl. Entre as utilizadas estão a quinolina S (a quinolina é uma amina, veja a fórmula abaixo; quinolina S é um veneno de catalisadores preparado refluxando quinolina com enxofre), mas a quantidade é muito pequena para essa finalidade. O “captor de cloreto de hidrogênio” deve ser o acetato de sódio.



2.8.8. Não parece muito provável, já que HCN é um ácido relativamente forte (diante da forte basicidade do reagente de Grignard). Parece mais provável a ocorrência da reação abaixo.

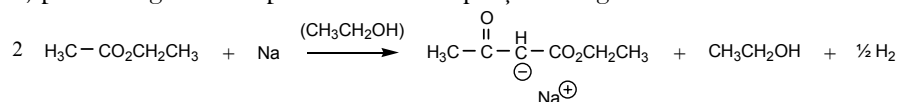


2.8.9.



2.8.10. (a) Sim, claramente as duas reações são muito semelhantes: o carbânion se adiciona, e em seguida o grupo OR é eliminado na forma de RO^- , formando uma cetona. (b) A razão é que, quando se adiciona um reagente de Grignard, forma-se uma cetona normal, que é mais reativa do que o éster e logo reage com outra molécula de reagente de Grignard; quando se adiciona o enolato, por outro lado, **forma-se uma cetona que tem outra carbonila na posição β** : isto faz com que os hidrogênios do metileno que está entre as duas carbonilas **sejam muito ácidos**. Um desses hidrogênios é então facilmente removido por alguma base presente no meio reacional, e o enolato formado pára de reagir pelas razões discutidas no texto.

2.8.11. Segundo a preparação descrita em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1*, não é preciso adicionar etanol nenhum. O etanol é requerido apenas em pequena quantidade para iniciar a reação, e o acetato de etilo comum já contém (como impureza) uma quantidade suficiente de etanol. Se você escreveu (como deveria) a equação química global balanceada, poderá agora compará-la com a equação a seguir.



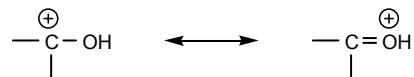
Como se vê, **o etanol é um dos produtos da reação**, por isso só precisamos de muito pouco para começar.

Segundo a equação acima, requer-se 1 mol de sódio para cada 2 mol de acetato de etilo, o que resultaria na necessidade de 2,85 mol de sódio. A referida descrição recomenda o uso de 2,2 mol, provavelmente porque há conveniência em deixar

um pouco de acetato de etilo sem reagir para servir de solvente e facilitar as operações de extração, para abreviar o tempo da reação, etc.

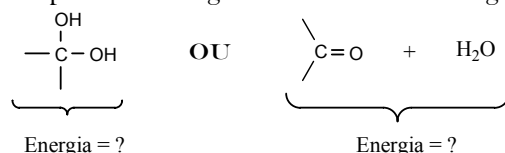
2.8.12. O equívoco do estudante foi ter esquecido de considerar que HO^- e RO^- são muito maus grupos-que-saem, pois são fortemente básicos.

2.8.13. No esquema é bem visível que a protonação de um *gem*-diol pode levar à formação do carbocátion excepcionalmente estável representado a seguir.



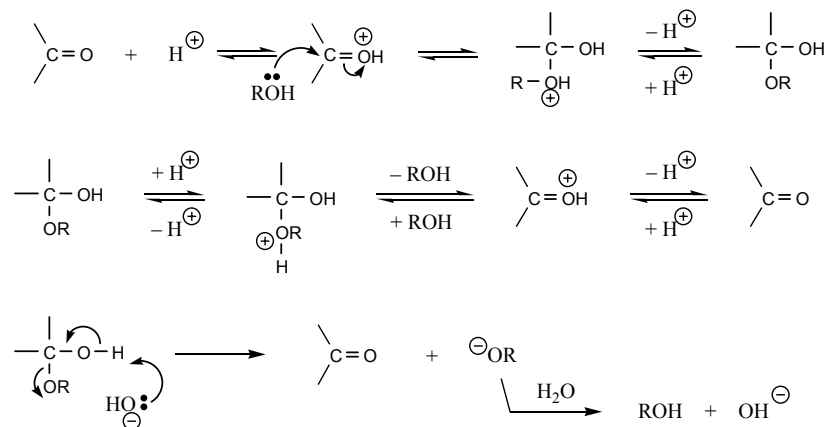
Este cátion é muito estável por ser estabilizado por ressonância e porque a segunda forma canônica acima tem todos os átomos com seus octetos eletrônicos completos, além de que a ligação $\pi \text{C} - \text{O}$ é muito forte. Carbocátion estável geralmente significa que o estado de transição é também estável, portanto a reação ocorre com facilidade.

Para entender por qual razão a reação vai no sentido de formar o composto carbonílico, você pode fazer alguns cálculos das energias de ligações em

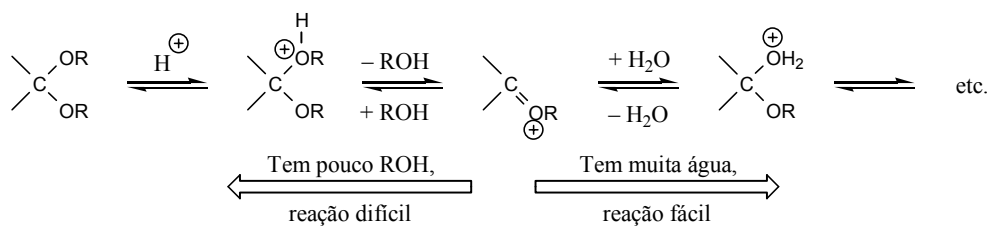


Lembre-se também que o composto carbonílico tem menor congestionamento estérico do que o diol, e que a entropia favorece a desorganização.

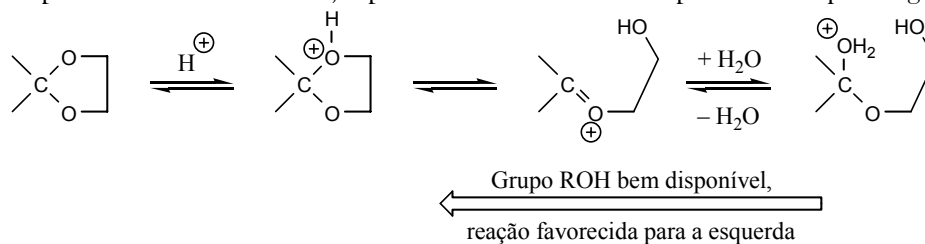
2.8.14.



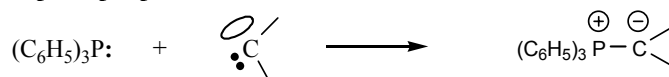
2.8.15. Protonação e saída do primeiro grupo OR de um cetel *acíclico* leva à formação de um carbocátion que pode facilmente sofrer adição de água. **Se utilizarmos grande quantidade de água**, fica muito improvável que a reação possa ocorrer deste ponto para o sentido de formar novamente o cetel, pois o álcool que se formou perde-se no meio de muita água e a probabilidade de o carbocátion encontrar ROH para reverter a reação é mínima.



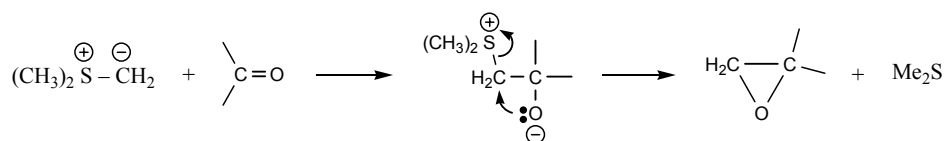
No entanto, se o cetal inicial fosse c\u00edclico, a diferen\u00e7a de probabilidade nos dois sentidos at\u00e9 este ponto ***na verdade favorecer\u00eda a forma\u00e7\u00e3o do cetal***, pois o grupo ROH est\u00e1 preso ainda \u00e0 mol\u00e9cula, e por isso est\u00e1 at\u00e9 mais dispon\u00edvel do que a \u00e1gua.



2.8.16. Sim, pois se trata de simples rea\u00e7\u00e3o \u00e1cido-base de Lewis. Estas rea\u00e7\u00f5es t\u00eam sido efetivamente usadas para preparar certos il\u00eddios.



2.8.17.



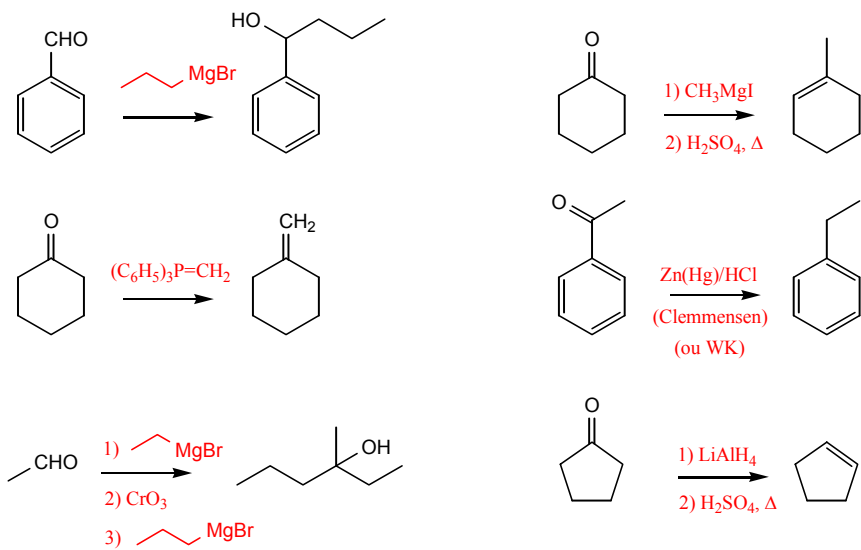
Uma raz\u00e3o pode ser a forte afinidade que o f\u00f3sforo tem pelo oxig\u00eanio (devida \u00e0 alta energia da liga\u00e7\u00e3o P - O); o enxofre tem uma afinidade menor. Outra raz\u00e3o poderia ser a efici\u00eancia comparativa de SR_2 e $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ como grupos-que-saem.

2.8.20. Sim, o \u00fanico metil-alde\u00eddo que existe, o acetalde\u00eddo, pode efetivamente sofrer esta rea\u00e7\u00e3o.

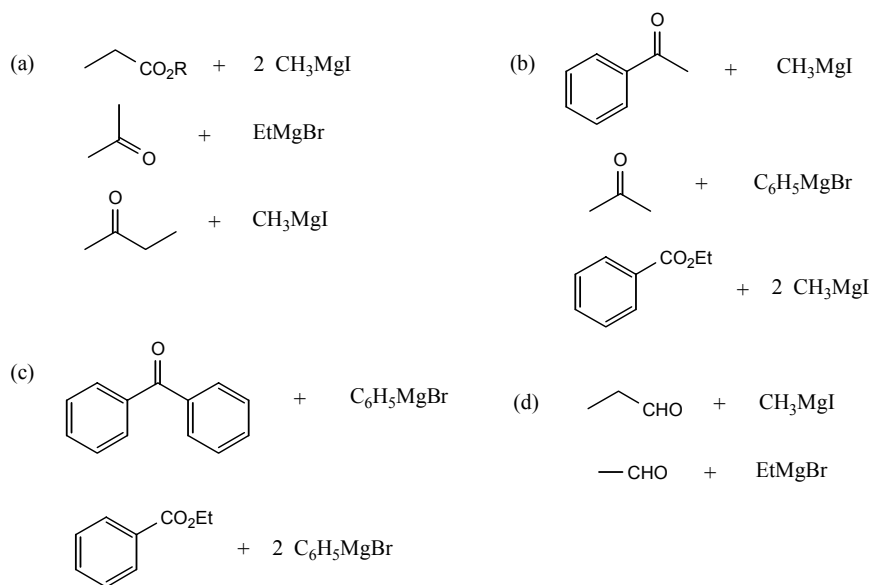
Problemas do final do cap\u00edtulo

1. Como o composto \u00e9 uma metil-cetona, valeria a pena experimentar a purifica\u00e7\u00e3o atrav\u00e9s do composto de adi\u00e7\u00e3o bissulf\u00edtica. Isto \u00e9 o que o referido qu\u00edmico realmente fez, obtendo bons resultados.
2. Como o alde\u00eddo em quest\u00e3o n\u00e3o tem hidrog\u00eanios em α , est\u00e1 sujeito \u00e0 rea\u00e7\u00e3o de Cannizzaro. Parece claro que o \u00e1lcool se formou atrav\u00e9s desta rea\u00e7\u00e3o, enquanto que o \u00e1cido foi formado em parte pela rea\u00e7\u00e3o de Cannizzaro e em parte pela oxida\u00e7\u00e3o normal do alde\u00eddo.

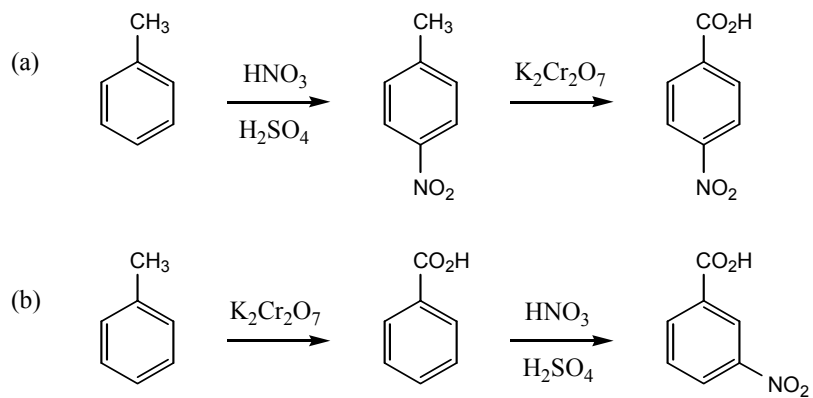
3.

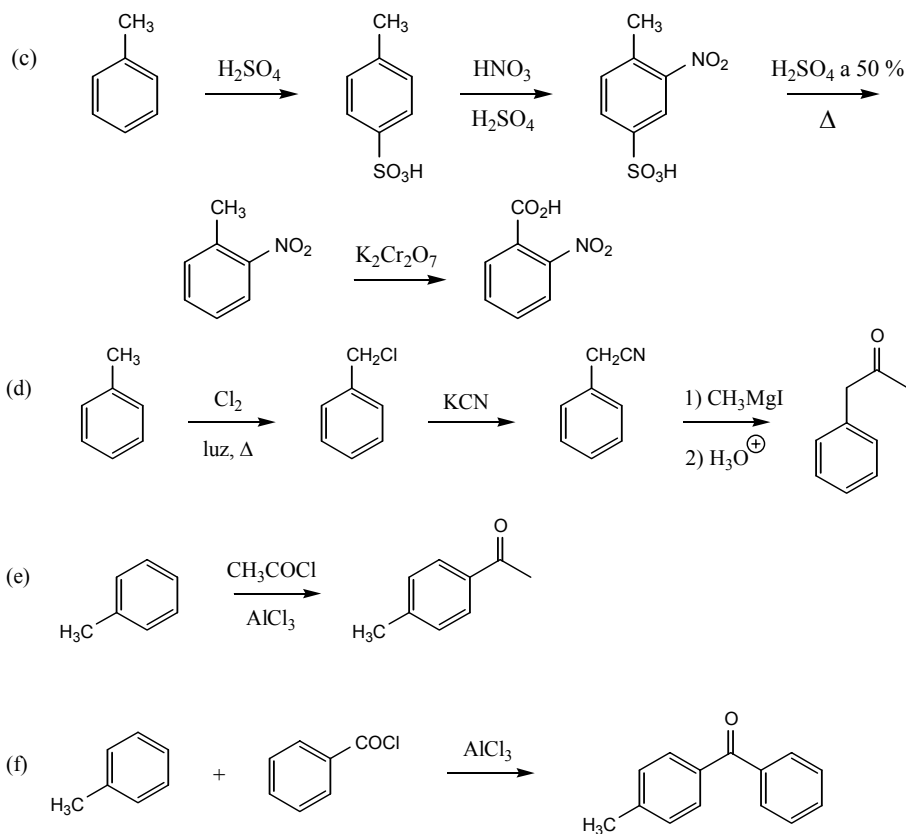


4.

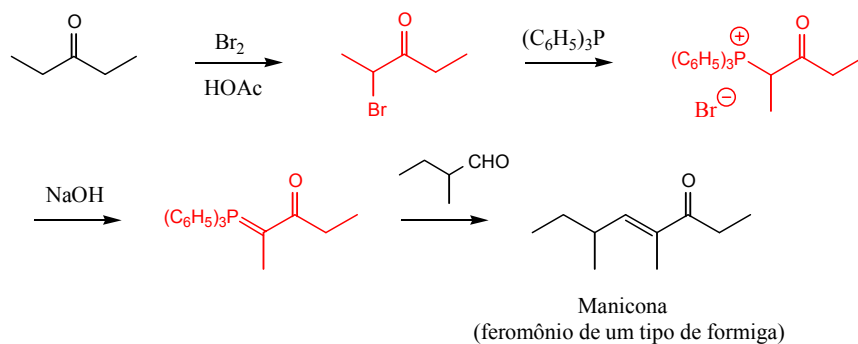


5.

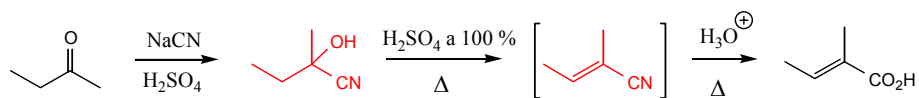




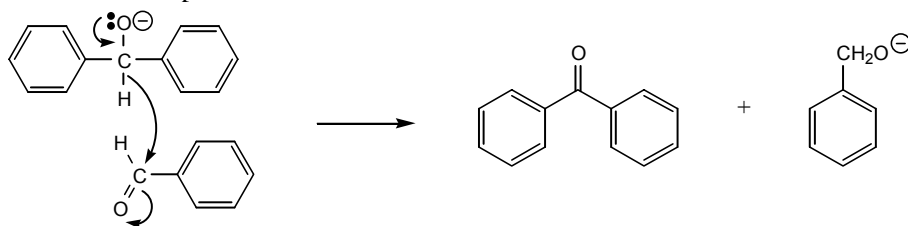
6.



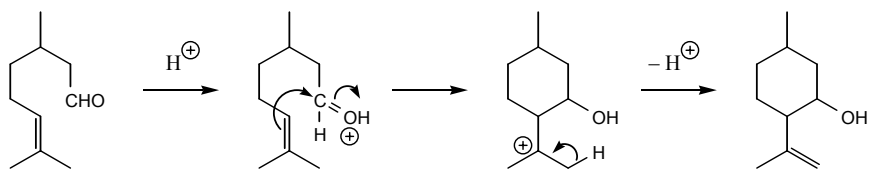
7.



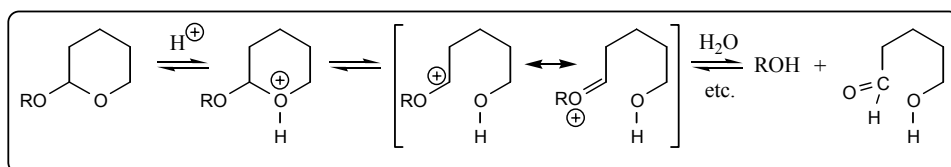
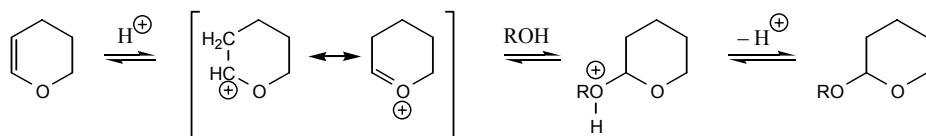
8. A primeira é uma reação de Grignard comum. Na segunda, deve ter acontecido oxidação do intermediário, em reação semelhante à de Cannizzaro, porque há benzaldeído suficiente para receber o hidreto.



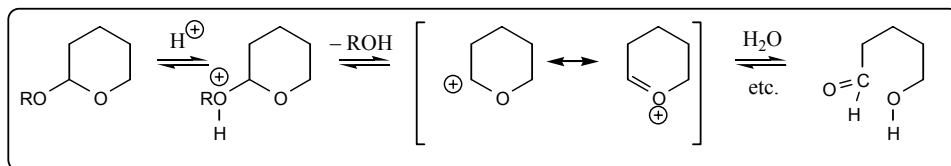
9.



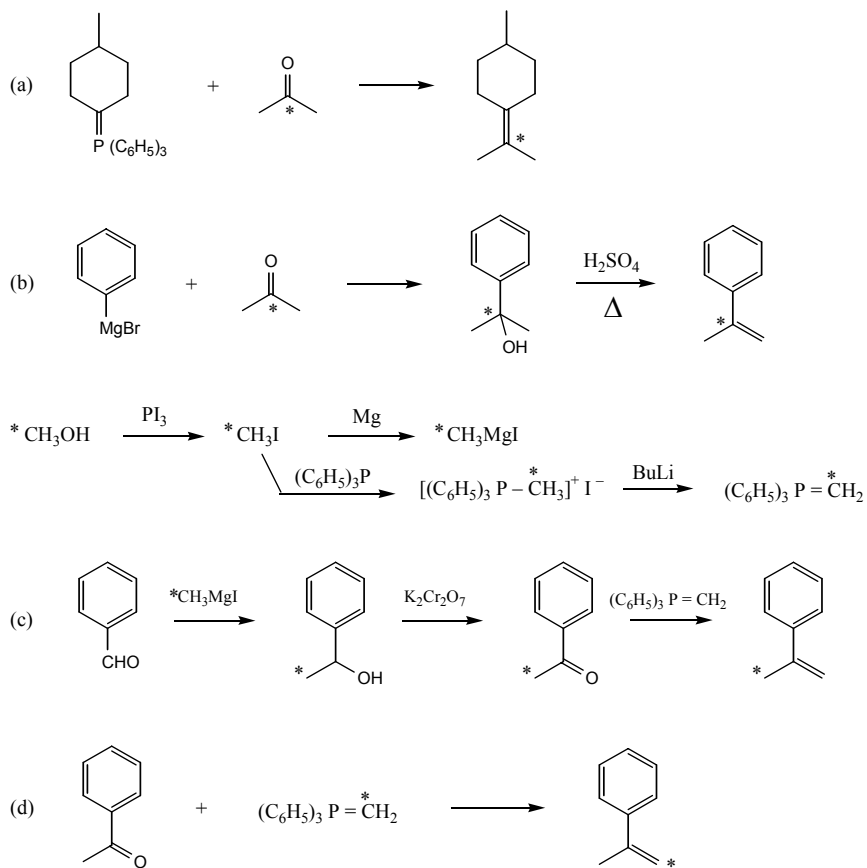
10.



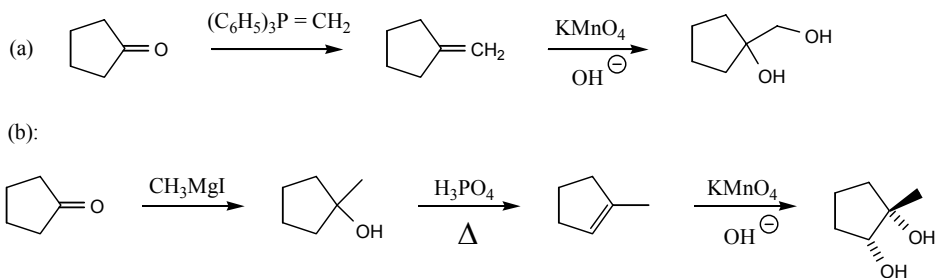
OU



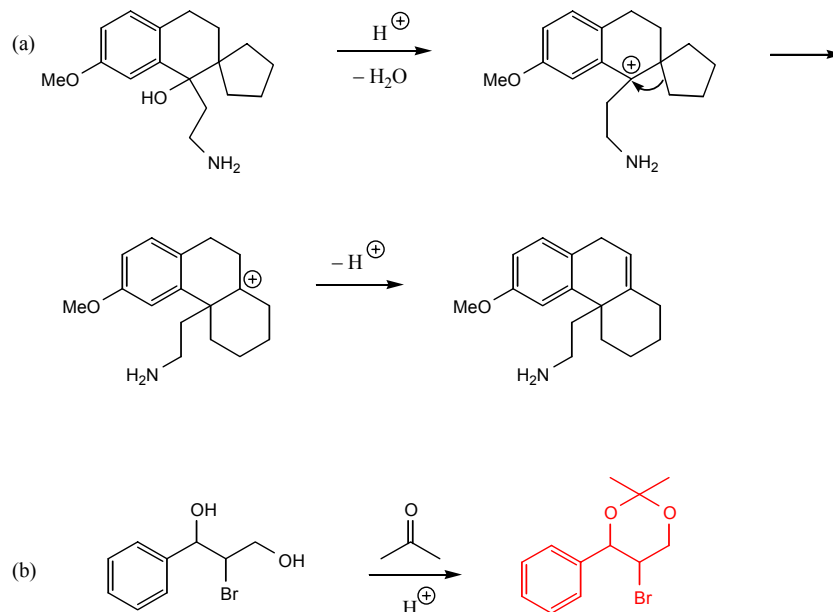
11.



12.



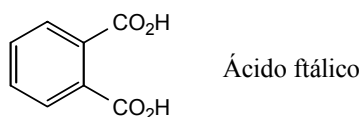
14.



Capítulo 2.9.

Problemas do texto

2.9.1.

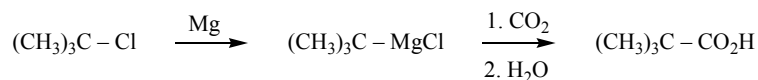


2.9.2. Pela acilação de Friedel-Crafts.

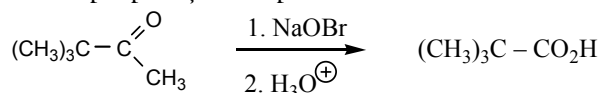
2.9.3. Os dois métodos servem para transformar um certo haleto de alquilo no mesmo ácido carboxílico (com um carbono a mais). Note, no entanto, que a substituição nucleofílica (para formar a nitrila) não ocorre tão facilmente com haletos secundários, terciários, arílicos, etc., enquanto que a formação de reagente de Grignard é muito menos sensível a essas variações estruturais, e portanto é muito mais geralmente aplicável.

2.9.4. Como explicado no problema anterior, a transformação do cloreto terciário em nitrila por substituição não é possível, pois produz-se eliminação para formar isobutileno.

O método apropriado (descrito em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1*) é através do reagente de Grignard:



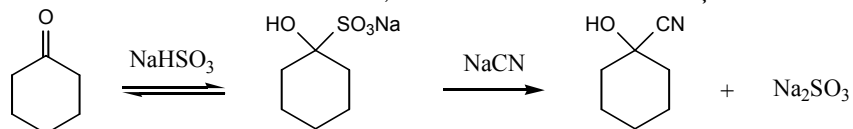
2.9.5. Evidentemente, uma reação de halofórmio. A preparação do esquema abaixo está descrita logo em seguida da preparação do problema anterior.



2.9.6. Trata-se de *metabissulfito de sódio*, um sal bastante estável que se usa como substituto de bissulfito de sódio, pois este é formado quando o metabissulfito é dissolvido em água:



A função do bissulfito de sódio é formar, em equilíbrio, o composto de adição de bissulfito com a ciclo-hexanona, e assim facilitar a formação da cianidrina.



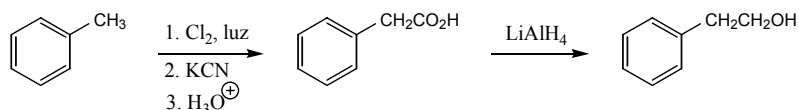
Evita-se, assim, a necessidade de usar HCN, muito tóxico.

2.9.7. (a) No caso das amidas, forma-se um sal de amônio, que é muito pouco nucleofílico. (b) Sim, para formar o sal de amônio mencionado em (a).

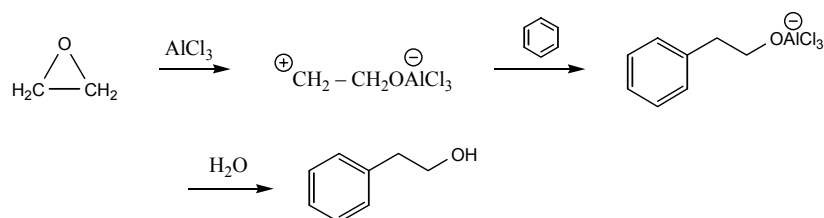
2.9.8. (a) O anidrido do ácido. (b) Usar excesso de cloreto de tionilo e diluir o meio reacional (benzeno é muito utilizado para diluir).

2.9.9. Ambos são doadores indutivos em relação ao hidrogênio. O grupo fenilo é captor indutivo em relação ao CH_3 .

2.9.10.



2.9.11.

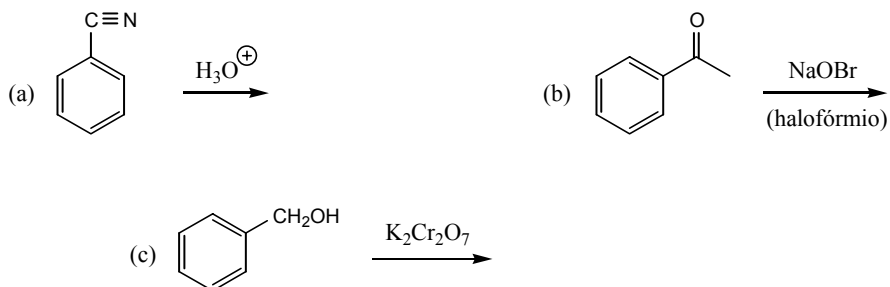


É uma alquilação de Friedel-Crafts (a diferença entre este e os casos que lhe são familiares está só na maneira de fazer o carbocátion). Por ser uma alquilação, a reação deve ser realizada com grande excesso de benzeno (para reduzir a poli-alquilação).

Problemas do final do capítulo

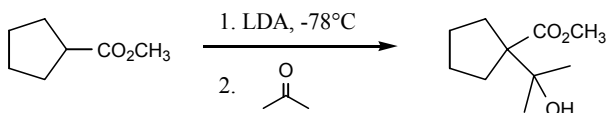
2. Veja os quatro primeiros no capítulo 2.5, na seção “Síntese de compostos aromáticos”, e o quinto na resposta do problema 2.9.10. A propósito, esta síntese de ácido fenilacético já deveria ter se tornado, para você, uma insuportável repetição.

3.

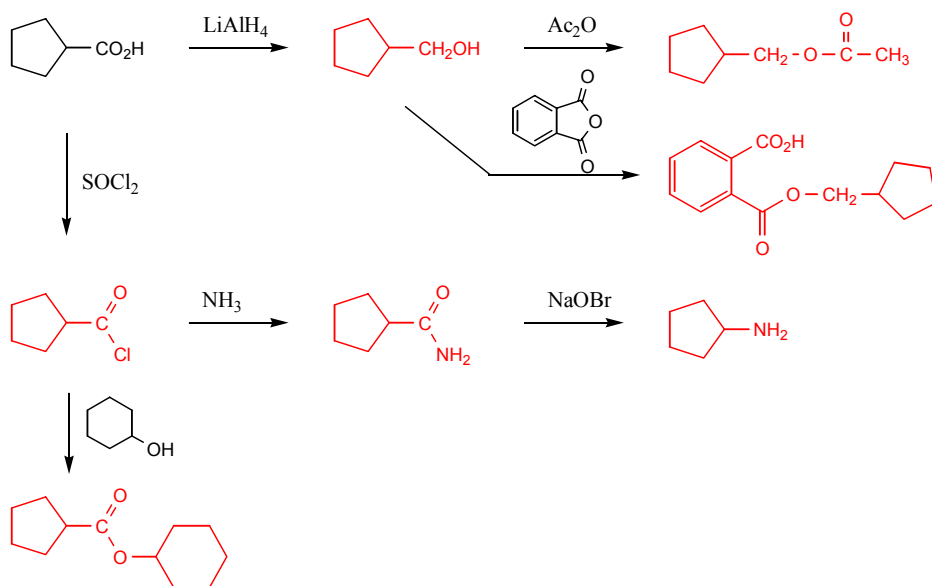


O caso (b) pode também ser feito por oxidação.

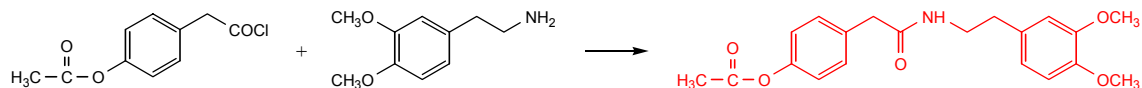
4.

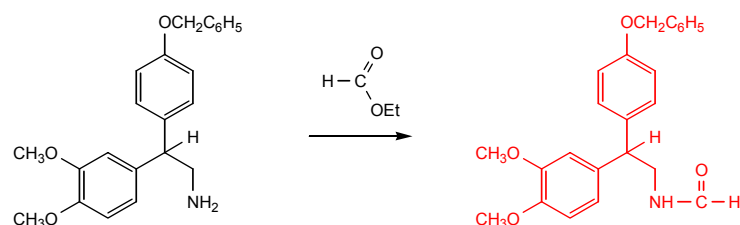
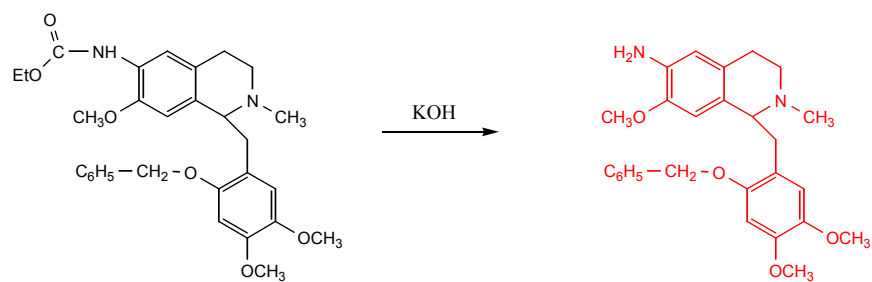


5.

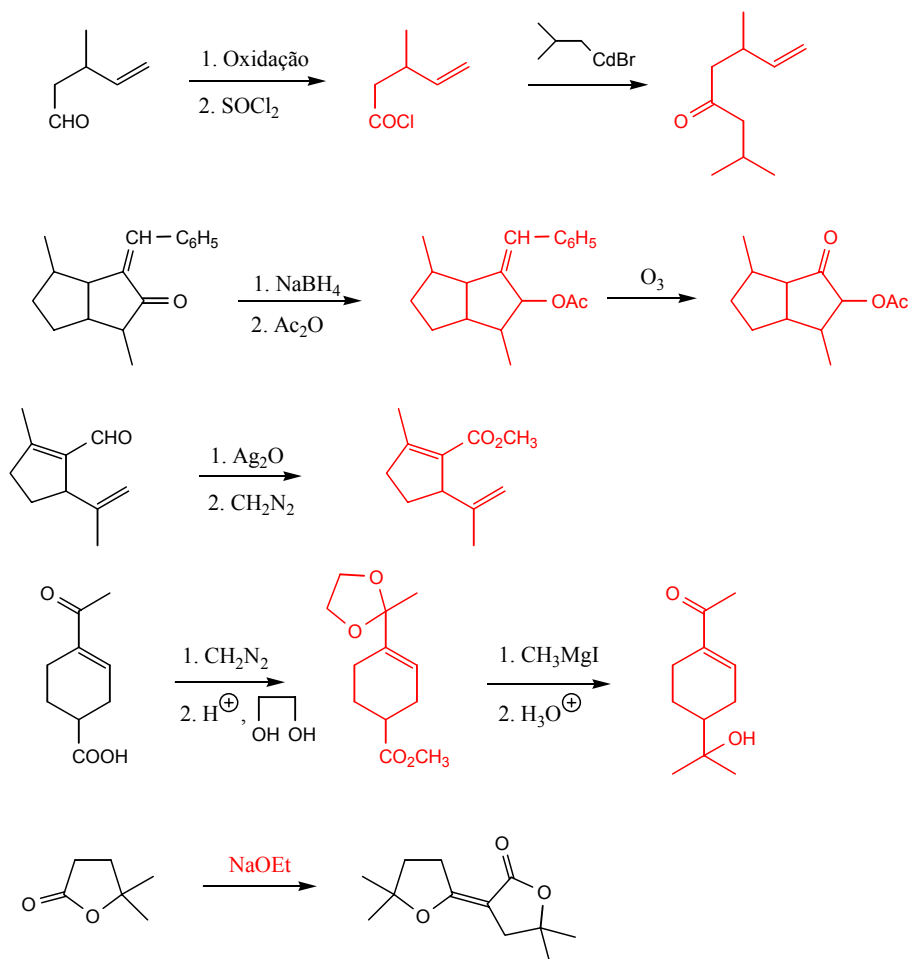


6.





7.

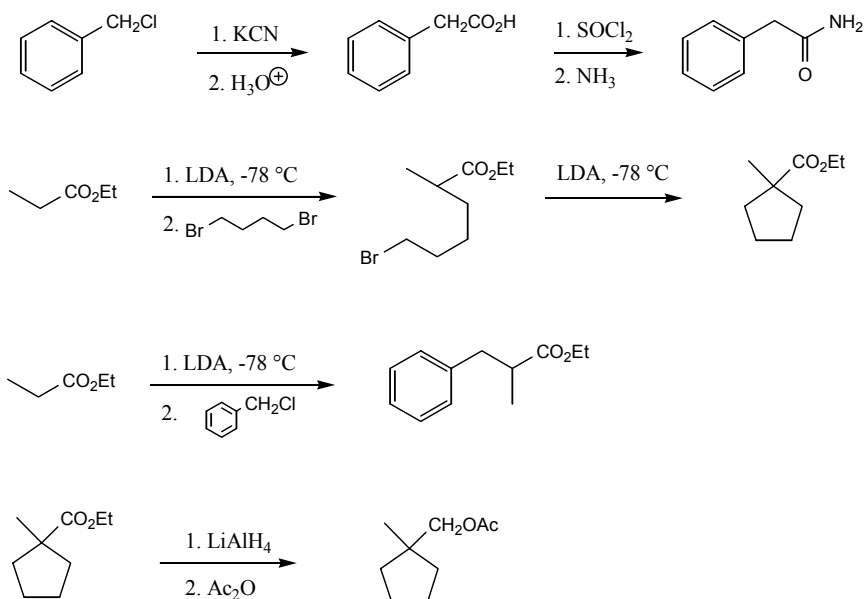


8.



9. Basta lavar a solução etérea com solução aquosa de bicarbonato de sódio.

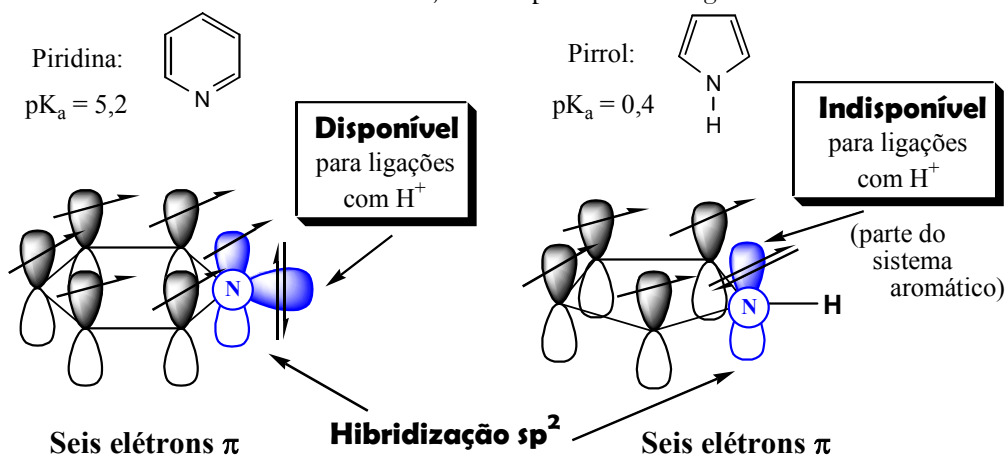
10.



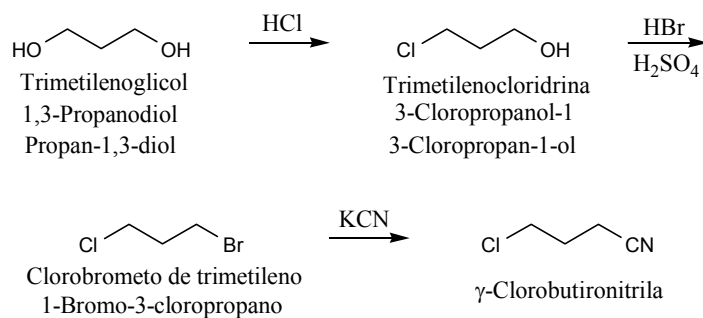
Capítulo 2.10.

Problemas do texto

2.10.1. Ambos os compostos são aromáticos, porque têm 6 elétrons π . No entanto, na piridina o par de elétrons não ligante do nitrogênio não participa do sistema aromático; está dirigido “para fora” do anel aromático e está bem disponível para fazer ligação com H^+ . No pirrol, por outro lado, o par de elétrons não ligante do nitrogênio *é parte essencial do sistema aromático* e não está absolutamente disponível para fazer ligações com H^+ . Em outras palavras, para este par de elétrons do pirrol poder ligar-se a H^+ , seria necessário destruir o sistema aromático, com a perda da energia de ressonância.

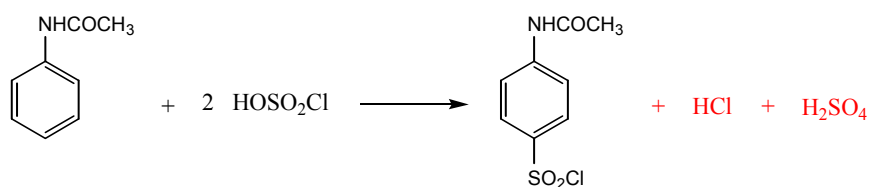


2.10.3. A síntese apresentada a seguir está descrita em *Organic Syntheses*.

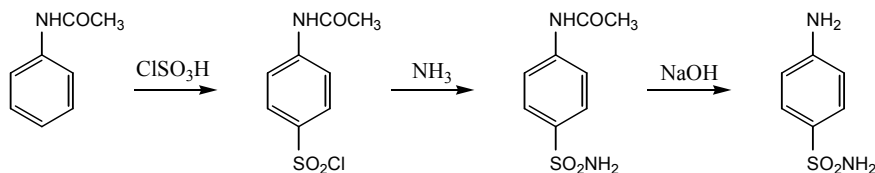


2.10.5. Pode-se dissolver a mistura em éter (ou outro solvente orgânico conveniente) e agitar essa solução com uma solução aquosa de HCl; a amina (e somente a amina) se dissolverá na fase aquosa, na forma de sal de amônio. Após separar a fase aquosa (a fase etérea conterá as outras substâncias, caso se queira recuperá-las), adiciona-se a esta uma solução aquosa de hidróxido de sódio (que liberará a amina novamente) e extrai-se com éter para obter a amina isolada.

2.10.9.



2.10.10.



A hidrólise de amidas de ácidos sulfônicos é bem mais lenta do que a hidrólise das amidas de ácidos carboxílicos, permitindo boa seletividade.

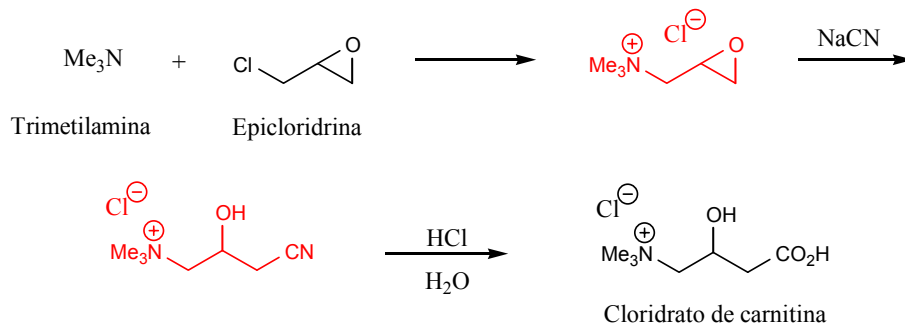
2.10.13. Não, pois o iodeto faria substituição no anel.

2.10.14. Basta lavar a solução etérea com solução aquosa de CuSO_4 . A piridina será transformada no complexo azul escuro que é solúvel em água.

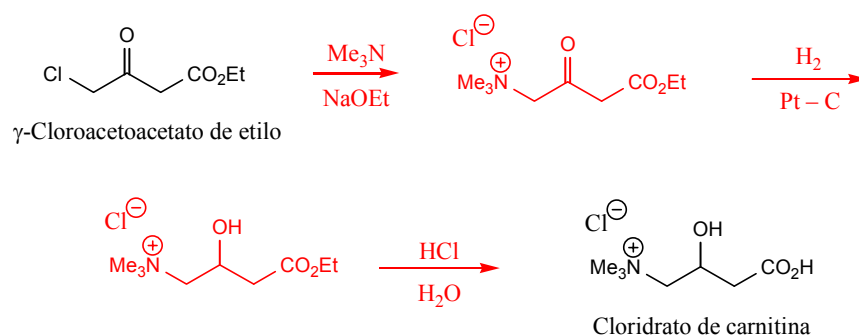
2.10.15. Você notou a presença de **dois** grupos fortemente captores de elétrons ligados ao carbono onde se formaria o carbocátion na transformação do *gem*-diol para o composto carbonílico?

Problemas do final do capítulo

1.

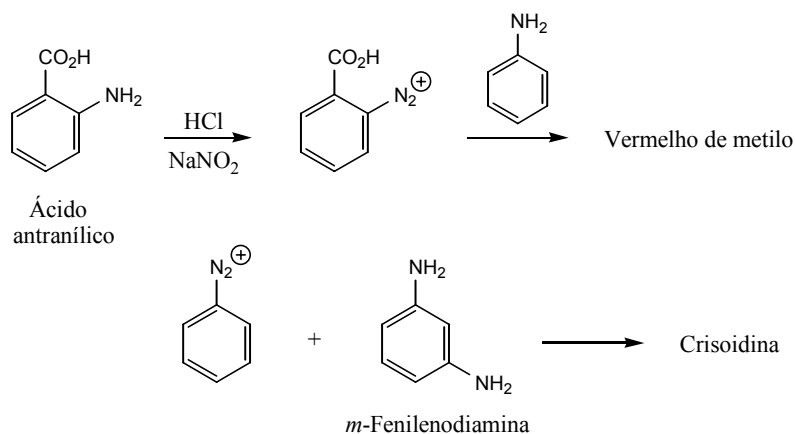


2.

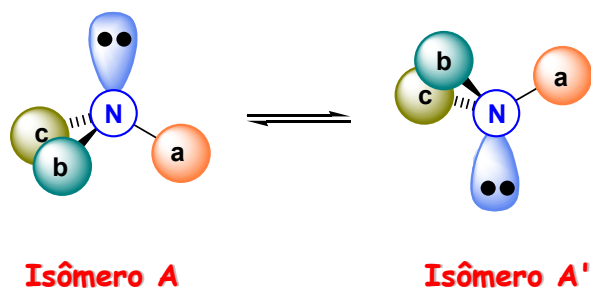


Observação: esta sequência de reações foi transcrita aqui na forma encontrada em um livro que descreve a preparação desses compostos. É claro que, se de fato foi usado etóxido de sódio na primeira reação, o produto seria a amina livre, e não o sal de amônio; para obter o sal de amônio seria necessário tratar o produto com HCl, o que provavelmente foi feito durante a extração.

3.

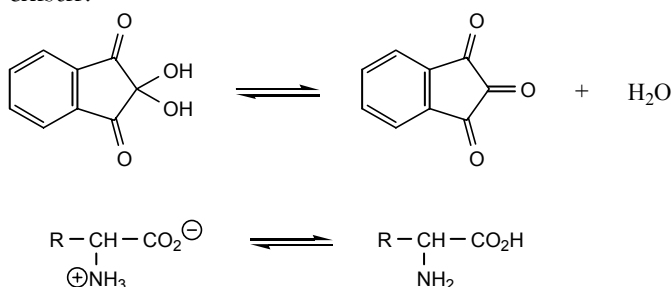


5. É que os compostos de nitrogênio podem sofrer facilmente inversão de configuração. O “quarto grupo” não é um grupo realmente, é apenas um par de elétrons que pode facilmente transferir-se para o “outro lado” do núcleo do átomo de nitrogênio. Assim, cada molécula fica constantemente se transformando na molécula isomérica, não sendo possível a separação dos isômeros.

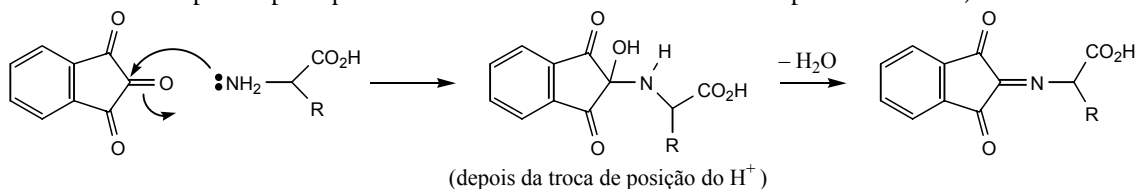


Este fenômeno é às vezes denominado jocosamente de “efeito do guarda-chuva” (*umbrella effect*, em inglês) devido à semelhança com um guarda-chuva que vira do avesso por efeito do vento.

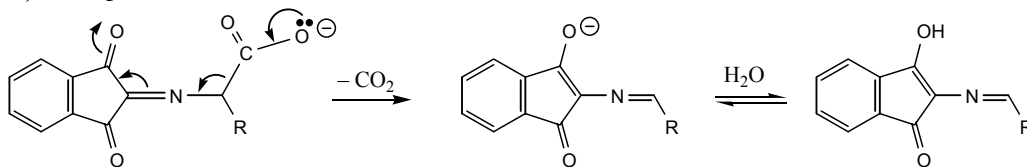
6. Questão (a): A compreensão já melhora quando consideramos os equilíbrios que claramente devem existir:



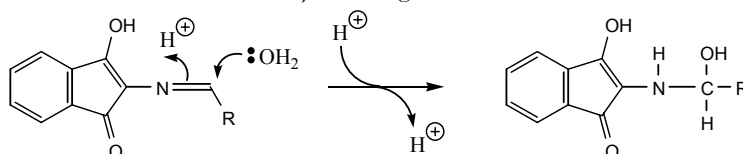
Agora a reação de um grupo amino com uma cetona (adição seguida de eliminação de água) para dar uma imina nos parece natural (se você quiser refinar, pode ainda tentar explicar por quê a amina escolhe esta carbonila especificamente):



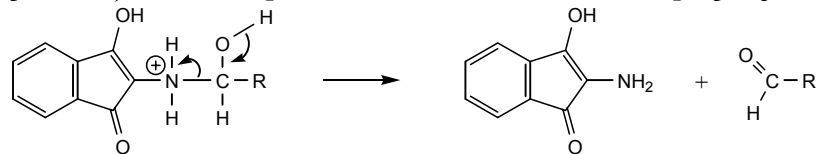
O passo seguinte é a descarboxilação, melhor compreendida com o ânion carboxilato como mostrado abaixo (mas se você quiser, pode fazer também com $-\text{CO}_2\text{H}$, começando por adicionar H^+ na carbonila cetônica):



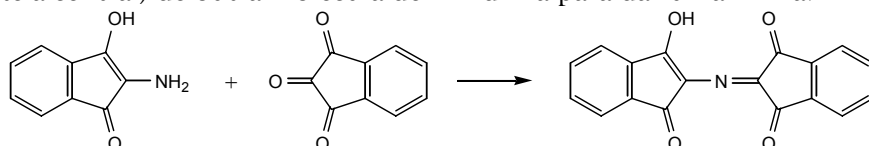
Esta imina sofre facilmente adição de água:



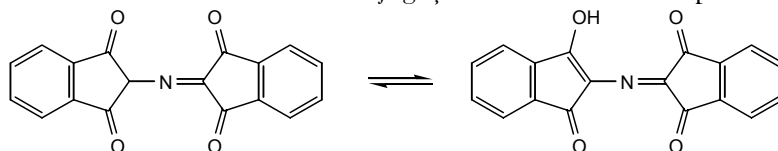
Aí, a protonação do nitrogênio transforma-o em um bom grupo-que-sai:



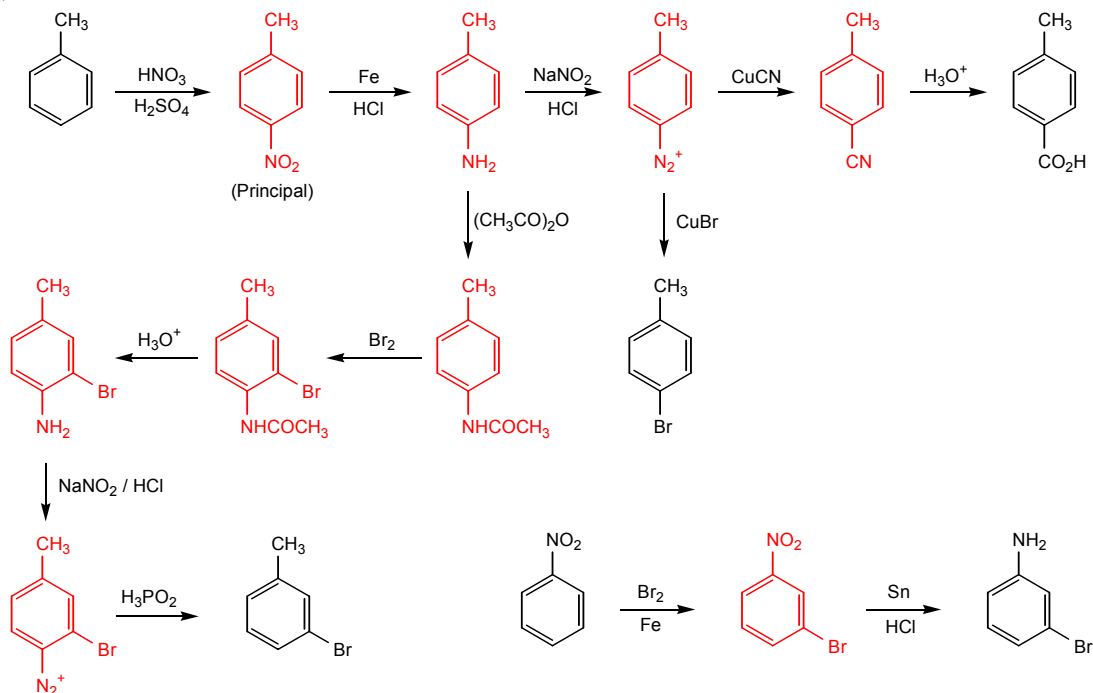
A próxima etapa é uma simples condensação dessa amina com a cetona central (novamente a central) de outra molécula de ninidrina para dar uma imina:



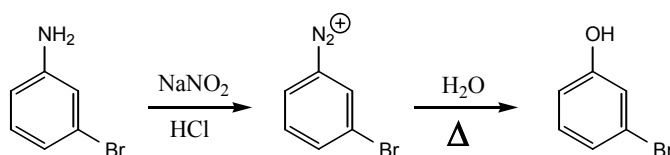
A questão (b) já está praticamente respondida: se você olhar para a estrutura final acima, verá que nesta **forma enólica** há conjugação entre todas as duplas.



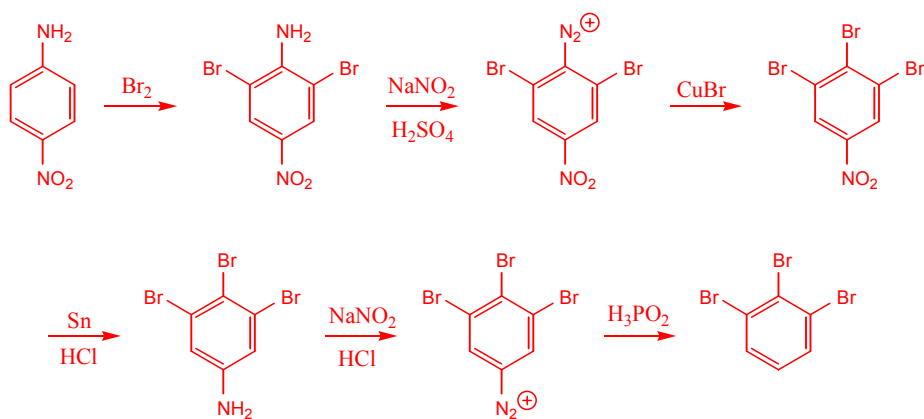
8.



9.



10.



11. Se fosse usado HCl , poderia haver troca de halogênio com CuBr , levando a uma mistura de produtos clorados e bromados.

Índice Remissivo

A

- Acenafteno, 330
- Acenaftenoquinona, 330
- Acetais, 345
- Acetamidobenzeno-sulfonilo, *p*-, cloreto de, 417
- Acetanilida, 415, 417
 - Ressonância, 416
- Acetanilida, *p*-nitro, 415
- Acético, ácido, 362
 - Preparação industrial, 365
- Acético, anidrido, 106, 375
 - Preparação, 375
- Acetileno
 - Geometria molecular, 36
 - Preparação, 238
 - Usos industriais, 239
- Acetilenos, 238
- Acetil-salicílico, ácido, 306, 373
- Acetimida, 386
- Acetoacetato de etilo, 326, 336
- Acetobacter aceti*, 362
- Acetofenona, 294, 402
 - Oxidação, 367
- Acidez e basicidade
 - de compostos orgânicos, 392
- Ácidos
 - pK_a de alguns, 362
- Ácidos carboxílicos
 - Acidez, 377
 - Análise, 389
 - Halogenação em alfa, 320, 379
 - Preparação, 363
 - Reação com metil-lítio, 383
 - Reações, 377
 - Redução, 379
- Ácidos Carboxílicos e Derivados, 362
- Ácidos e bases
 - Definição de Arrhenius, 162
 - Definição de Brønsted-Lowry, 163
 - Definição de Lewis, 167
 - Dureza (tabela), 171
 - Força de, 165
- Ácidos e Bases, 161
- Ácidos e bases conjugados, 164
- Ácidos e bases duros e moles, 169
- Acílio, íon, 271
- Adenina, 393
- Adição, reações de
 - Definição, 174
- Alanina, 393
- Alaranjado de metilo, 421
- Alcalóides, 390, 392
- Alcanos
 - Análise, 207
 - Combustão, 204
 - Craqueamento ou pirólise, 206
 - Halogenação, 205
 - Obtenção industrial, 202
 - Preparação, 202
 - Reações, 204
 - via acoplamento de haletos de alquila com compostos organometálicos, 204
 - via hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados, 202
 - via reagentes de Grignard, 203
 - via redução de haletos de alquila, 203
- Alcanos ou parafinas, 200
- Alcenos
 - Adição de ácidos, 218
 - Adição de água, 221
 - Adição de halogênios, 217
 - Adição de HBr via radicais, 220
 - Análise, 230
 - Epoxidação, 224
 - Estabilidade relativa, 233
 - Formação de halidrinhas, 224
 - Halogenação alílica, 228
 - Hidrogenação catalítica, 215
 - Hidrogenação, calores de, 215
 - Obtenção industrial, 209
 - Ozonólise, 229
 - Polimerização, 226
 - Preparação, 209
 - via desalogenação de di-haletos vicinais, 212
 - via desidratação de álcoois, 209
 - via desidroalogenação de haletos de alquila, 209
 - via redução de alcinos, 213
- Alcenos ou olefinas, 208
- Alcinos metálicos
 - Reações, 253
- Alcinos, 238
 - Adição de água, 248
 - Adição de halogênios, 246
 - Adição de hidrogênio, 245
 - Adição de HX, 246
 - Análise, 253
 - Formação de alcinos metálicos, 252
 - Hidratação, 248
 - Hidrólise, 337
 - Preparação, 240
 - Reações, 244
 - Redução, 245
 - Redução com Na/NH₃ líquida, 245
 - Trimerização, 258
 - via acetiletos metálicos e haletos primários ou metílicos, 242
 - via desidroalogenação de di-haletos, 240
- Alcinos terminais
 - Acidez, 239, 242
- Álcoois, 283
 - Desidratação, 296
 - Oxidação, 301, 329
 - por condensação aldólica, 291
 - por redução de C=O, 291
 - por redução de ésteres, 292
 - por síntese de Grignard, 291
 - Preparação, 287

- Reações, 299
 - via ésteres + Grignard, 292
- Álcoois, fenóis e éteres
 - Análise, 311
- Álcoois, Fenóis e Éteres, 283
- Álcoois, pK_a
 - Tabela, 286
- Álcool vinílico, 248
- Alcoolatos, 297, 300
- Alcóxidos, 297, 300
- Alcoximercuração – desmercuração, 298
- Aldeídos, 327
 - Adição seguida de eliminação, 347
 - Análise, 358
 - Halogenação em alfa, 319, 355
 - Oxidação, 351
 - Reação com álcoois e tióis, 344
 - Reação com bissulfito de sódio, 343
 - Reações, 339
 - Redução, 291, 353
 - Redução a hidrocarbonetos, 354
- Aldeídos e cetonas, 327
 - Preparação, 328
 - Reações, 339
- Aldol, 204
- Aldólica, condensação, 291
- Aleno
 - Geometria molecular, 36
- Alenos
 - Subprodutos na síntese de alcinos, 241
- Alílica, halogenação, 228, 317
- Alílica, posição, 228
- Alílico, álcool, 212
- Alílico, radical, 228, 318
- Alílicos, hidrogênios, 228
- Alilo, brometo de, 325
- Alilo, cloreto de, 325
- Alquilaminas
 - Basicidade, 411
- Alquilbenzenos
 - Oxidação, 366
- Alquilo, haletos de, 314
 - a partir de álcoois, 316
 - Preparação, 315
 - Reações, 323
- Alumínio, tricloreto de, 330
- Amálgama de sódio, 353
- Amálgama de zinco, 355
- Amidas
 - Preparação, 374
 - Rearranjo de Hofmann, 387
 - Redução, 382, 402
- Amideto de sódio, 240
- Amido, 227
- Aminação redutora, 400
- Aminas, 392
 - Análise, 424
 - Ativação do anel aromático, 414
 - Basicidade e acidez, 404
 - Basicidade, tabela, 408
 - Complexos metálicos, 425
 - Nitrosação, 418
 - Preparação, 395
 - Reações, 404
- Aminoácidos, 393
 - Detecção, 425
 - Síntese de Strecker, 369
- Aminobutírico, γ , ácido, 399
- Amino-n-capróico, α , ácido, 397
- Aminopirimidina, 2-, 417
- Amônia, 173
 - Geometria molecular, 30
- Amônio, formiato de, 402
- Angström (Ångström), 70
- Anidridos, 375
- Anilina, 374, 396, 417
 - Nitração, 415
 - Orbitais na, 410
 - Sulfonação, 416
- Anilina, 2,4,6-trinitro, 415
- Anilina, 3-bromo-, 427
- Anilina, N,N-dimetil-, 421
- Anilina, *p*-nitro, 428
- Anilinas substituídas
 - Basicidade, 411
- Antranílico, ácido, 388
- APTS, 369
- Arlaminas, 399
- Arilo, haletos de, 314
 - Ativação por cobre, 305
 - Formação de reagentes de Grignard, 324
 - na formação de éteres, 305
 - Preparação, 321
 - Reações, 323
- Aromáticos
 - Acilação, 330
- Aromáticos, compostos, 255
 - Análise, 280
 - Definição inicial, 189
 - Energia de estabilização por ressonância, 255
 - Grupos ativantes e desativantes, 272
 - Grupos *orto-para* dirigentes e *meta* dirigentes, 273
 - Halogenação, 268
 - Nitração, 263
 - Orientação e reatividade na substituição eletrofílica, 272
 - Preparação, 258
 - Reações, 261
 - Regra de Hückel, 189
 - Substituição eletrofílica em, 262
 - Sulfonação, 263
 - via desidrogenação de compostos alifáticos, 259
 - via reações de eliminação, 259
- Arrhenius
 - Definição de ácidos e bases, 162
 - Equação de, 120
- Arrhenius, Svante August, 118
- Ascórbico, ácido, 107, 361
- Aspártico, ácido, 393
- Aspirina, 306, 373
- Átomo de Bohr, 8
- Aufbau (princípio), 11
- Avogadro
 - Número de, 154
 - Número de, 149
 - Hipótese de, 112
 - Número de, 112, 151
 - Número de, cálculo usando dados de raios-X, 153
- Avogadro, Lorenzo Romano Amedeo Carlo, 112
- Azocompostos, 421

B

Baeyer, 426
 Balmer, 70
 Balmer, Johann Jakob, 71
 Barbier, Philippe, 195
 Barreira de energia
 Rotação do etano, 34
 Barreira de energia (figura), 120
 Bases
 Força de, tabela, 408
 Benedict
 Reagente de, 358
 Benzaldeído, 330
 Benzaldeído, 4-hidróxi-, 312
 Benzaldeído, *p*-cloro-, 330
 Benzaldeído, *p*-nitro-, 330
 Benzeno, 131
 Bromação, 269
 Calor de hidrogenação, 255
 Benzeno, 1,2,3-tribromo-, 428
 Benzeno, estruturas, 132
 Benzeno, perigos, 131
 Benzydina, 427
 Benzydrol, 360
 Benzálicas, posições
 Oxidação, 330
 Benzofenona, 360
 Benzóico, 4-metil, ácido, 427
 Benzóico, ácido, 366
 Berzelius, 1
 Betaína, 351
 BF₃ eterato, 308
 Bissulfito, compostos de adição à carbonila, 344
 Blodgett, Katharine Burr, 147
 Bohr, átomo de, 75
 Bohr, átomo de (figura), 76
 Bohr, Harald, 79
 Bohr, Niels, 75
 Boranos, 223
 Boranos, dímeros e complexos, 223
 Bouveault, Louis, 195
 Bromidrinas, 224
 Bromobenzeno, 269
 Bromo-*n*-capróico, α , ácido, 397
 Bromônio, íon, 218
 Brønsted
 Constante de acidez de, 377
 Definição de ácidos e bases, 163
 Brønsted, Johannes Nicolaus, 163
 Brown, H. C., 350
 Brown, Herbert C., 222
 Bunsen, 70
 But-2-eno (*cis* e *trans*), 101
 Butanol, *n*-
 Oxidação a butirato de butilo, 365
 Butanol, *terc*-, 231
 Butanolato de potássio, *terc*-, 300
 Butenóico, 3-metil-2-, ácido, 352
 Butil-lítio, 197
 Butilo, *n*-, *n*-butirato de, 365
 Butilo, *terc*-, cloreto de, 298, 316, 368
 Butilo, *terc*-, hidroperóxido de, 298
 Butírico, ácido, 107
 Butlerov, 327
 Butóxido de potássio, *terc*-, 300

C

Cadaverina, 394
 Cadeia
 Reações em, 205
 Cal hidratada, 238
 Cal virgem, 238
 Cannizzaro
 Reação de, 356
 Cannizzaro, Stanislaw, 356
 Canônicas, formas, 134
 Cáprico, ácido, 107
 Capróico, ácido, 107
 Carbeno, 289, 332
 Carbeno, dicloro-, 307
 Carbenos, 387
 Carbeto de cálcio, 238
 Carbocátions
 Estabilidade, 137, 139
 Estabilidade relativa, 248
 Rearranjo, 219
 Carbocátions vinílicos, 246
 Carbonação de fenol, 307
 Carbonila
 Adição de nucleófilos, 342
 Carbonila, grupo, 327
 Figura, 291
 Carbono sp, 35
 Carbono sp², 31
 Carbono sp³, 29
 Carbono, monóxido de, 331
 Carboxílicos, ácidos, 362
 Acidez, 362
 Derivados, 362
 Carbureto, 238
 Carnitina, cloridrato de, 425
 Catalisador
 Parcialmente envenenado (Rosenmund), 333
 Parcialmente envenenado, Lindlar, 245
 Catalisador envenenado, 213
 Catalisadores, 122
 Catecol, 312
 Celulose, 227
 Cério, tricloreto de, 330
 Cetais, 345
 Cetais e acetais cíclicos e acíclicos
 Comparação de estabilidade, 347
 Ceteno, 375
 Ceto-enólico, equilíbrio (tautomerismo), 248
 Cetonas, 327
 Adição seguida de eliminação, 347
 Análise, 358
 Halogenação em alfa, 319, 355
 Oxidação, 351
 Reação com álcoois e tióis, 344
 Reações, 339
 Redução, 291, 353
 Redução a hidrocarbonetos, 354

Ch

Chumbo, acetato de, 363
 Veneno de catalisador, 213

C

Cianato de amônio, 1
 Cianídrico, ácido, 331
 Cianidrinhas, 343
 Hidrólise, 368
 Síntese, 368
 Cianureto, 238
 Ciclo-hexadieno, 1,3-
 Calor de hidrogenação, 255
 Ciclo-hexadieno, 1,4-
 Calor de hidrogenação, 255
 Ciclo-hexanocarboxílico, ácido, 367
 Ciclo-hexanol, 367
 Ciclo-hexanona
 Oxima (redução), 403
 Ciclo-hexeno
 Calor de hidrogenação, 255
 Ciclo-hexilamina, 403
 Ciclo-hexilo, cloreto de, 367
 Ciclopentanona, 361
 Cinética e equilíbrio, 116
 Cinética química, 115
 Cinético, controle, 265
 Cisteína, 393
 Citosina, 393
 Citracônico, anidrido, 375
 Cítrico, ácido, 107
 Citronelal, 360
 Claisen
 Condensação de, 385
 Clemmensen
 Redução, 355
 Cloral, hidrato, 145
 Cloreto de benzilo, 269
 Cloreto de fenil-magnésio, 324
 Cloreto de vinilo, 228
 Cloreto férrico
 Análise de fenóis, 312
 Cloretos de acilo, 372
 Reações com nucleófilos, 332
 Cloridrinhas, 224
 Clorito de sódio, 352
 Cloro, 330
 Cloroacéticos, ácidos, 145
 Cloroacetoacetato de etilo, γ -, 425
 Clorobenzaldeído, *p*-, 330
 Clorobenzeno, 277
 Clorobutironitrila, γ , 399
 Clorocromato de piridínio, 303
 Clorofórmio, 314
 Cloro-sulfônico, ácido, 417
 Cloro-sulfúrico, ácido, 417
 Clorotolueno, *p*-, 330
 Cloro-toluenos, 269
 Clorotrimetilsilano, 379
 Competição substituição $\times$ eliminação, 288
 Compostos aromáticos, 255
 Análise, 280
 Definição inicial, 189
 Grupos ativantes e desativantes, 272
 Grupos *orto-para* dirigentes e *meta* dirigentes, 273
 Halogenação, 268
 Nitração, 263
 Orientação e reatividade na substituição eletrofílica, 272

 Preparação, 258
 Reações, 261
 Regra de Hückel, 189
 Substituição eletrofílica em, 262
 Sulfonação, 263
 via desidrogenação de compostos alifáticos, 259
 via reações de eliminação, 259
 Compostos azóicos, 421
 Compostos carbonílicos
 Adição seguida de eliminação, 347
 Análise, 358
 Halogenação em alfa, 319, 355
 Oxidação, 351
 Propriedades, 339
 Reação com álcoois e tióis, 344
 Redução, 291, 353
 Redução a hidrocarbonetos, 354
 Compostos Orgânicos, 2
 Compostos organometálicos
 Quadro, 195
 Condensação aldólica, 291
 Condensações, 385
 Constante de acidez, 377
 Constante de acidez de Brønsted, 377
 Constantino, Mauricio Gomes, 158
 Controle cinético versus controle termodinâmico, 265
 Corantes orgânicos, 421
 Corpo negro, radiação do, 67
 Corpo negro, radiação do (figura), 68
 Crafts, James Mason, 270
 Craqueamento, 202, 206, 209
 Cresol, *p*-, 295
 Crisoidina, 426
 Crômico, ácido
 Oxidação de álcoois, 302
 Cromo, trióxido de, 330
 Cumeno, 294
 Cumeno, hidroperóxido do, 294
 Cumulenos, 37
 Cuprosos, sais, 423

D

Dalton, John, 146
 Davy, Edmund, 238
 Davy, Humphry, 238
 DBN, 398
 DBU, 398
 de Broglie
 Equação de, 85
 de Broglie, Louis Victor Pierre Raymond duc, 82
 Dean-Stark
 Separador de água, 264
 Definição de Lewis
 Amplitude, 168
 Demócrito, 146
 Derivados de ácidos carboxílicos
 Formação de carbânions, 384
 Hidrólise, 369
 Interconversão, 381
 Preparação, 371
 Reação com reagents de Grignard, 383
 Reações, 381
 Redução, 382
 Desativado parcialmente, catalisador, 245
 Desidratação de álcoois, 296
 Dess-Martin, periodinana de, 303

Diamina, [1,1'-Bifenil]-4,4', 427
 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 398
 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 398
 Diazometano, 379
 Diazônio, sais de
 Acoplamento, 421
 Hidrólise, 295
 Reações, 420
 Reações de substituição em, 421
 Diazônio, sal de, 419
 Diboranos, 223
 Dibromoetano, 1,2-, 324
 Diclorobenzenos, 106
 Diclorocarbano, 307
 Diclorometano, 314
 Dicromato de sódio, 330
 Diels-Alder
 Reação de, 144
 Difração por elétrons
 Figura comparando com raios-X, 86
 Diglima, 334
 Di-hidropirano, 310, 360
 Dimensões moleculares, 146
 Dimetilacrilico, β , β -, ácido, 352
 Dimetilanilina, 421
 Dimetilformamida, 423
 Dimetil-heptano, 2,3-, 101
 Dimetil-heptano, 2,6-, 101
 Dinitrofenil-hidrazina, 2,4-, 358
 Dinitrofenil-hidrazona, 2,4-, 358
 Dinitronaftaleno, 1,5-, 106
 Dinitronaftaleno, 1,8-, 106
 DMAP, 398
 DMF, 423
 DMP, 303
 DNA e RNA
 Bases nitrogenadas, 393
 Dureza de ácidos e bases, 169

E

Efeito estufa, 3
 Efeito indutivo, 128
 Efeito indutivo *versus* efeito mesomérico, 139
 Efeito mesomérico, 131
 Efeitos do solvente, 286
 Efeitos indutivo e mesomérico, 126
 Einstein
 Momento e comprimento de onda, 84
 Einstein, Albert, 69
 Eletrófilos e nucleófilos
 Definição, 171
 Eletrólise, 307
 Eletronegatividade
 Tabela periódica, 41
 Eliminação
 Orientação, 210
 Reações de (definições), 182
 Eliminação alfa, 289
 Eliminação beta, 289
 Eliminação de OH⁻, 259
 Eliminação E1 e E2, 182
 Eliminação, reações de
 Definição, 174
 Enaminas, 348
 Enântico, ácido, 107
 Energia de dissociação heterolítica, 62

Energia e ambiente, 3
 Energia livre e espontaneidade, 102
 Energia livre, curvas, 114
 Energia renovável, 3
 Energias de dissociação
 Tabela (PO, PCI, SO, SCl, CC, CCl, CO, 317
 Energias de ligação, 59
 Enol, 248
 Enolato, 292
 Enolatos de ésteres, 336, 385
 Entropia, 102
 de mistura, cálculo, 156
 Papel da entropia de mistura no equilíbrio químico, 155
 Envenenado, catalisador, 245
 Enxofre, 260
 Enxofre, ilídios de, 351
 Epicloridrina, 425
 Epoxidação, 224
 Epóxidos, 224
 a partir de ilídios de enxofre, 351
 Facilidade de cisão, 309
 Equilíbrio, 109
 Equilíbrio químico (cinética), 116
 Equilíbrio químico (termodinâmica), 112
 Equilíbrio, energia e entropia, 155
 Espectro eletromagnético, 52
 Figura, 57
 Espectros
 Emissão e absorção, 70
 Emissão e absorção (figura), 8
 Estabilidade relativa (figura), 142
 Estabilidade relativa, significado, 141
 Estabilidade relativa dos alcenos, 233
 Estabilidade, conceito de, 141
 Estabilização por ressonância e calores de hidrogenação, 255
 Ésteres, 372
 Enolatos de, 385
 Reação com reagents de Grignard, 292
 Redução, 292
 Esterificação, 372
 Esterificação de fenóis, 306
 Estilbeno, 241
 Estireno, 298
 Estrutura e propriedades físicas, 89
 Estruturas de ressonância, 134
 Etano
 Geometria molecular, 33
 Rotação, 34
 Eteno
 Geometria molecular, 33
 Éteres, 283
 Análise, 311
 Cisão por ácidos, 308
 Formação de Peróxidos, cuidado!, 310
 por alquilação de alcoolatos, 297
 por desidratação de álcoois, 296
 Preparação, 296
 Reações, 308
 Síntese de Williamson, 297
 Éteres alquil-arílicos
 Síntese de, 305
 Éteres enólicos
 Facilidade de hidrólise, 310
 Etilamina, 204
 Etileno

Geometria molecular, 33
 Etileno glicol, 107
 Etileno, óxido, 379
 Etilo, acetoacetato de, 336
 Etilo, cloreto de, 314, 316
 Etilo, ortoformiato de, 312
 Etino
 Geometria molecular, 36

F

Faraday, Michael, 131
 fenílico, álcool, 379
 Fenilacético, ácido, 326
 Feniletanol, 2-, 379
 Feniletilamina, 1-, 402
 Feniletileno, 298
 Fenil-hidrazina, 347
 Fenilmaleimida, N-, 387
 Fenil-sulfâmico, ácido, 417
 Fenóis, 283
 Análise, 311
 Ésteres de, 373
 Obtenção industrial, 293
 por fusão de sulfonatos com KOH/NaOH, 295
 por hidrólise de sais de diazônio, 295
 Preparação, 293
 Reações, 304
 Substituição eletrofílica no anel aromático, 306
 Fenóis, pK_a
 Tabela, 285
 Fenol, 204, 294
 Nitração, 265
 Fenol, 3-bromo-, 428
 Fenol, *m*-bromo-, 428
 Fenolatos, 304
 Fenóxidos, 304
 Fluoreto de arilo
 Preparação, 423
 Força de ácidos e bases, 165
 Forças intermoleculares, 89
 Natureza das, 92
 Forma dos orbitais 2p, 13
 Formaldeído, 350
 Preparação, 327
 Formalina, 328
 Formas canônicas, 134
 Formas canônicas e setas curvas, 268
 Fórmico, ácido, 364
 Como redutor, 400
 Formilação, 307
 Formol, 212, 328
 Fosfônio, sal de, 350
 Fosforanas, 350
 Fosforanos, 350
 Fósforo vermelho, 321
 Fósforo, pentacloreto de, 372
 Fósforo, tricloreto de, 372
 Fotoelétrico, efeito, 67
 Fourier, 54
 Friedel, Charles, 270
 Friedel-Crafts
 Acilação, 271, 330
 Alquilação de, 270
 Alquilação versus acilação, 278
 Ftalâmico, ácido, 387
 Ftalamídico, ácido, 387

Ftálico, ácido, 107, 365, 367
 Ftálico, anidrido, 374, 387, 388
 Ftalimida, 387, 398
 Ftalimida potássica, 398
 Fucsina, 358
 Fumárico, ácido, 101
 Funcional, grupo, 187
 Funções com mais de um elemento
 Quadro, 194
 Funções nitrogenadas
 Quadro, 192
 Funções orgânicas, 187
 Funções oxigenadas
 Quadro, 190
 Funções sulfuradas
 Quadro, 193
 Furfural, 354

G

Gabriel
 Síntese de, 398
 Gabriel, Siegmund, 398
 Gasolina, 206
 Gattermann
 Reação de, 331
 Gattermann, L., 331
 Gattermann-Koch
 Reação de, 331
gem-Dióis
 Estabilidade, 140
 Facilidade de hidrólise, 310
 Geraniol, 107
 Glicerina, 107
 Glicerol, 107
 Glicina, 351
 Glicóis, 225
 Glicóis *cis*, 225
 Glicóis *trans*, 226
 Glicol, 204
 Glicopirranose, α -D-, 344
 Glicose, 344
 Glutárico, anidrido, 375
 Grignard
 Reagentes de, 367
 Grignard, François Auguste Victor, 195
 Grignard, reagentes de
 Quadro, 195
 Grupo bloqueante, 279
 Grupo funcional, 187
Grupo-quesai
 Tradução utilizada para *leaving group*, 210
 Guanina, 393
 Guarda-chuva, efeito do, 426

H

Haletos
 Análise, 325
 Haletos cuprosos, 423
 Haletos de alquilo
 a partir de álcoois, 316
 Preparação, 315
 Reação com aminas, 396
 Reações, 323
 Haletos de alquilo e de arilo, 314
 Haletos de arilo

Formação de reagentes de Grignard, 324
 Preparação, 321
 Reações, 323
 Haletos orgânicos
 Quadro, 190
 Halidrinhas, 224
 Halofórmio
 Reação do, 281
 Halofórmio, reação do, 352
 Halogenação
 Compostos aromáticos, 268
 Halogenação alílica, 228
 Halogenação alílica ou benzílica, 317
 Halogenação em alfa
 Ácidos carboxílicos, 320
 de compostos carbonílicos, 319
 Halometanos
 Geometria molecular, 31
 Halônio, íon, 218, 224
 Heisenberg, Werner Karl, 86
 Hell-Volhard-Zelinsky
 Reação de, 379
 Hemiacetais, 345
 Hemicetais, 345
 Heptanol, 1-, 254
 Heptanol, 1- e 2-, 232
 Hexametilenoetetramina, 350, 397
 Hexeno-2, 242
 Hexino-2, 242
 Hibridização (Hibridação), 24
 Hibridização envolvendo orbitais d, 46
 Hibridizações
 Modelos (figuras e exemplos), 48
 Tabela, 47
 Hidrato de cloral, 145
 Hidrazina, 347, 355
 Hidrazona, 355
 Hidrazonas, 348
 Hidroboração/oxidação, 222
 Hidrocarbonetos, 200
 Quadro, 188
 Saturados e insaturados, 200
 Hidrogenação catalítica, 202
 Hidrogenação, calores de
 Estabilização por ressonância, 255
 Hidrogênio
 Espectro do, 70
 Hidrogênios alílicos, 228
 Hidrogênios vinílicos, 228
 Hidroquinona, 260, 312
 Hidroxilação, 225
 Hidroxilamina, 347
 Hiperconjugação, 136
 Hipofosforoso, ácido, 423
 Hipo-halitos, 353
 Hock, H., 294
 Hock-Lang
 Processo de, 294
 Hofmann, 395
 Degradação de, 387, 403
 Eliminação de, 418
 Formaldeído, 327
 Rearranjo de, 387
 Regra de, 212
 Hofmann, August Wilhelm von, 212
 Homogênes e heterogênes, 125
 Homólise e heterólise, 125

HSAB (ácidos e bases duros e moles), 169
 Huang-Minlon, 355
 Hückel
 Regra de, 189
 Hückel, Erich Armand Arthur Joseph, 189
 Hund
 Regra de, 11

I

Ilídios, 350
 Ilídios de enxofre, 351
 Ilídios de fósforo, 350
 Imidas
 Formação, 386
 Iminas, 348
 Hidrólise, 335
 Hidrólise ácida, 331
 Imínio, sal de, 401
 Incerteza
 Princípio da, 86
 Índigo, 365, 388, 426
 Iodo
 Solução em KI/H₂O, 173
 Iodofórmio
 Reação do, 359
 Iodometano, 242
 Íon acílio, 271
 Isomerismo óptico, 426
 Isopulegol, 360

K

K_a , 377
 K_b e K_a
 Definições e comparações, 404
 Kekulé, 204, 295
 Kekulé, Friedrich August (Kekulé) von Stradonitz, 131
 Kharasch, Morris Selig, 220
 Kishner, 355
 Koch, J. A., 331
 Kolbe, 307
 Reação de, 307
 Kolbe, Adolph Wilhelm Hermann, 363
 Kolbe-Schmitt
 Reação de, 307

L

Lacerda Junior
 Valdemar, 150
 Láctico, ácido, 145
 Lactonas, 374
 Lang, S., 294
 Langmuir, Irving, 147
 Lavoisier, Antoine-Laurent, 161
Leaving group
 Tradução utilizada neste texto, 210
 Lennard-Jones
 Potencial de, 90
 Lennard-Jones, Sir John Edward, 90
 Leucipo, 146
 Leuckart-Wallach
 Reação de, 400
 Lewis

Amplitude da definição de ácidos e bases, 168
 Definição de ácidos e bases, 167
 Estruturas de, 18
 Força dos ácidos de, 169
 Lewis, Gilbert Newton, 18
 $\text{LiAlH}(\text{O}^-\text{Bu}^+)_3$, 334
 Libavius, 363
 Liebig, 1
 Liebig, Justus von, 162
 Ligação
 Energia da, 61
 Energia de dissociação da, 59
 Energia de dissociação heterolítica, 62
 Energias de, 59
 Energias de dissociação (tabela), 62
 Ligação $\pi\pi - d\pi$, 193
 Ligação química, 16
 Comprimento *versus* energia, 37
 Polaridade, 39
 Ruptura homolítica e heterolítica, 125
 Ligações de hidrogênio, 95
 Ligações químicas
 Quebra e formação (efeito da temperatura), 117
 Lindlar
 Catalisador de, 213, 245
 Lindlar, H., 245
 Lítio, dialquilcupratos de, 332
 London
 Forças de, 95
 London, Fritz Wolfgang, 95
 Loschmidt
 Número de, 151
 Loschmidt, Johann Joseph, 151
 Lowry
 Definição de ácidos e bases, 163
 Lowry, Thomas Martin, 163
 Lucas
 Teste de, 312
 Lyman, 70

M

Magnésio ativado, 324
 Maleanílico, ácido, 387
 Maleico, ácido, 101
 Maleico, anidrido, 375, 387
 Maleimida, 386
 Malônico, ácido, pK_a , 145
 Manicon, 360
 Markovnikov
 Regra de, 219
 Markovnikov, Vladimir Vasilevich, 219
 Mayo, F. R., 220
 Mecanismos
 Noções básicas, 174
 Meia vida, tempo de, 34
 Mercurônio ou mercurínio, íon, 221
 Mesitaldeído, 331
 Mesitileno, 331
 Mesomerismo, 131
 Metabissulfito de sódio, 369
 Metano, 30
 Calor de atomização do, 61
 Dedução da geometria da molécula do, 25
 Energias de dissociação, 59
 Metanolato de lítio, 300
 Metilamina, 204

Preparação, 402
 Metilpropano, 1,2-dibromo-2-metil-, 231
 Metil-*terc*-butílico, éter, 298
 Metóxido de lítio, 300
 Metóxido de sódio, 298
 Meyer, K., 249
 Meyer, Victor, 423
 Milho, sabugo de, 354
 Moleculares, dimensões, 146
 Moléculas com mais de uma função
 Quadro, 197
 Molozonídeo, 229
 Momento de dipolo, 39
 Momentos de dipolo
 Tabela, 45
 Monocamada de Langmuir-Blodgett, 148
 MTBE, 298
 Mycoderma acetii, 362

N

NaBH_3CN , 400
 Naftaleno, 107, 257, 313, 365
 Sulfonação, 265
 Naftaleno, 2-etil, 367
 Naftaleno-sulfônico, α -, ácido, 265
 Naftilamina, α , 396
 Naftionato de sódio, 427
 Naftol, β -, 313
 Naftoquinona, 4-, 2-etil, 367
 Natureza das forças intermoleculares, 92
 N-Bromosuccinimida, 228
 NBS, 228, 317
 Newton, Isaac, 67
 Nicotina, 108
 Ninidrina, 425
 Mecanismo, 426
 Nitração, 263
 Nitreos, 387
 Nitrilas
 Hidrólise, 368
 Reação com reagentes de Grignard, 335
 Redução, 402
 Síntese, 368
 Nitroanilina, *m*-, 415
 Nitroanilina, *p*-
 Orbital HOMO – 14, 411
 Nitrobenzaldeído, *p*-, 330
 Nitrobenzeno, 427
 Redução, 396
 Nitrobenzóico, *o*-, ácido, 279
 Nitroclorobenzenos, 277
 Nitrocompostos
 Cuidado, explosivos!, 263
 Redução, 396
 Nitrofenol, *o*-, 312
 Nitrofenol, *p*-, 312
 Nitronaftaleno, α
 Redução, 396
 Nitrosação de aminas, 418
 Nitrosação no anel aromático, 420
 Nitrosaminas, 419
 Nitrotolueno, *p*-, 330
 Nucleofilicidade
 Comparação entre nucleófilos, 172
 Nucleófilos e eletrófilos
 Definição, 171

Números quânticos, 9

O

O átomo de carbono, 11
 Octeno-1, 319
 Olah, George Andrew, 136
 Olefinas, 208
 Formação de glicóis, 225
 Oleico, ácido, propriedades, 148
 Oliveira
 Kleber Thiago de, 150
 Ondas
 Conceitos básicos, 52
 Interferência(figuras), 55
 Ondas em órbitas circulares (figura), 84
 Ondas estacionárias, 83
 Ondas estacionárias (figura), 83
 Orbitais
 HOMO, 34
 LUMO, 34
 Orbitais antiligantes, 20
 Orbitais atômicos, 6
 Orbitais d
 Figura, 46
 Orbitais híbridos (aparência), 27
 Orbitais moleculares, 6, 19
 Orbital 1s (visualização), 9
 Ordem de reação, 116
 Organo-cádmicos, compostos, 332
 Organometálicos
 Comparação, 333
 Organometálicos, compostos
 Quadro, 195
 Orientação e reatividade
 na substituição eletrofílica em aromáticos, 272
 Orientação na adição de HX a alcenos, 219
 Origem dos Quanta, 67
 Ortonilico, ácido, 417
 Ortoformiato de etilo, 312
 Ortoformiatos
 Facilidade de hidrólise, 310
 Ósmio, tetraóxido, 225
 Oxálico, ácido, 106
 Oxálico, ácido, pK_a , 145
 Óxido de etileno, 379
 Óxido de mesitilo, 352
 Oximas, 348
 Redução, 402
 Oximercuração-desmercuração, 221
 Ozonídeo, 229
 Ozônio, 229
 Ozonização, 229
 Ozonólise, 229

P

Palmítico, ácido, 107
 Parafinas, 200
 Paraformaldeído, 328
 Paralaldeído, 328
 Pares de elétrons não ligantes, 19
 Paschen, 70
 Pauli
 Princípio de exclusão de, 10
 Pauling
 Eletronegatividade de, 39

Ressonância, 132
 Pauling, Linus Carl, 24
 PCC, 303
 Pd-C, 333
 Pearson, Ralph G., 169
 Pent-2-eno (*cis e trans*), 101
 Penteno-1, 242
 Periodinana de Dess-Martin, 303
 Perkin
 Condensação de, 385
 Peroxiácidos, 225
 Peróxidos, 298, **310**
 Indução à formação de radicais, 220
 Peróxidos em éteres
 Detecção e remoção, **311**
 Peroxifórmico, ácido, 226
 Picramida, 415
 Pícrico, ácido, 108, 265
 Pinacóis, 353
 Pinacolona, 368
 Piridina, 425
 Basicidade comparada com pirrol, 393
 Piridina, 4-(Dimetilamino), 398
 Piridínio, clorocromato de, 303
 Pirólise, 206
 Pirrol
 Basicidade comparada com piridina, 393
 Pirrolina, 3-, 398
 Piválico, ácido, 368
 pK_a
 Ácidos orgânicos, 167
 Ácidos orgânicos muito fracos, 166
 em DMSO e em água (comparação), 166
 Tabela (ácidos carboxílicos), 378
 Valores para tipos de compostos (tabela), 166
 pK_a de álcoois
 Tabela, 286
 pK_a de fenóis
 Tabela, 285
 Planck
 Constante de, 68, 69, 80, 86
 Planck, Max, 69
 Plásticos, 227
 Polaridade das ligações
 Gráfico, 42
 Polarizabilidade, 39, 44
 Poli(cloreto de vinilo), 228
 Poli(tetrafluoroetileno), 228
 Polietileno, 227
 Polimerização, 226
 Polímeros, 226
 Pontes de hidrogênio, 95
 Ponto de ebulição e estrutura molecular, 96
 Ponto de fusão e estrutura molecular, 96
 Pontos de ebulição de alcanos (gráfico), 100
 Pontos de ebulição e momentos de dipolo (gráfico), 99
 Pontos de fusão de alcanos (gráfico), 100
 Pontos de fusão e de ebulição de isômeros (tabela), 101
 Pontos de fusão e momentos de dipolo (gráfico), 99
 Potássica, ftalimida, 398
 Produtos químicos versus naturais, 3
 Propino, 326
 Propiônico, ácido, 107
 Proteção
 de aldeído através de acetal, 346

Proteção por bloqueio, 279
 Proteção por sulfonação, 264
 PTFE, 228
 Putrescina, 394
 PVC, 228

Q

Quanta
 A origem dos, 67
 Química orgânica
 Definição, 1
 Quinolina
 Veneno de catalisador, 213
 Quinolina-S, 333
 Quinona, 260

R

Radicais, 205
 Estabilidade, 139
 Radical, 190
 Radical alílico, 228
 Radical livre, 190
 Rathke, Michael W., 385
 Reações de eliminação
 Orientação, 210
 Reações em cadeia, 205
 Reações químicas, 109
 Reações radicalares, 205
 Reações radicalares e iônicas, 125
 Reagente de Grignard, 111
 Reagente e substrato
 Definição em química orgânica, 171
 Rearranjos
 Definição, 175
 Redução com Na/NH₃ líquida, 245
 Regra de Hofmann versus Regra de Saytzeff, 212
 Regra do octeto, 17
 Reimer-Tiemann
 Reação de, 307
 Repulsão entre os pares de electrons da camada de valência, teoria da, 28
 Ressonância, 131
 Energia de estabilização por, 256
 Ressonância, como indicar, 134
 Ressonância, energia de, 134
 Ressonância, estruturas de, 134
 Ressonância, princípios, 135
 Retinol, 107
 Rosenmund
 Redução de, 333
 Rupe
 Rearranjo de, 254
 Ruptura homolítica e heterolítica, 125
 Rydberg, Johannes Robert, 75

S

Sabatier, Paul, 195
 Sabugo de milho, 354
 Sais de amônio quaternário, 418
 Salicílico, ácido, 306, 373
 Sandmeyer
 Reação de, 322, 423
 Reações de, 421

Sandmeyer, Traugott, 423
 Sapa, 363
 Saytzeff
 Regra de, 211
 Saytzeff, Aleksandr Mikhailovich, 211
 Schiemann
 Reação de, 423
 Schiff
 Reagente de, 358
 Schmitt, 307
 Schrödinger, Erwin Rudolf Josef Alexander, 87
 Selênio, 260
 Semicarbazida, 347
 Semicarbazonas, 348
 Seneciólico, ácido, 352
 Silva, Gil Valdo José da, 158
 Síntese acetoacética, 335
 Síntese de compostos aromáticos, 279
 Sistemas químicos, 111
 S_N1
 Definição, 177
 S_N1 e S_N2
 Velocidades relativas, 178
 S_N2
 Definição, 178
 S_N2 e S_N1
 Velocidades relativas, 178
 SO₃, 264
 Solubilidade e forças intermoleculares, 102
 Solvente
 Efeitos do, 286
 Strecker
 Síntese de, 369
 Substituição
 em carbono sp², 181
 Substituição eletrofílica
 Definição, 176
 Substituição eletrofílica aromática, 182
 Substituição nucleofílica
 Definição, 176
 Haletos + amins, 396
 Substituição nucleofílica alifática, 177
 Substituição nucleofílica bimolecular, 178
 Substituição nucleofílica unimolecular, 177
 Substituição, reações de, 176
 Definição, 175
 Substituintes, não ligantes e nem radicais, 189
 Substrato e reagente
 Definição em química orgânica, 171
 Succínico, ácido, p*K*_a, 145
 Succinimida, 228, 317, 386
 Succinimida, N-bromo-, 317
 Sulfadiazina, 417
 Sulfanilamida, 417
 Sulfanílico, ácido, 416, 417, 421
 Sulfas, 417
 Sulfonação, 263
 Como método de proteção, 264
 Reação reversível, 264
 Sulfonatos
 Fusão com KOH/NaOH, 295
 Sulfônico, 4-Amino-1-naftaleno-, ácido (sal de sódio), 427
 Sulfureto, 238

T

Tamanho de uma molécula (experimento), 149
 Tautomeria ceto-enólica, 248
 Tautomerismo
 Imina-enamina, 349
 Tautomerismo ceto-enólico, 248
 Teflon, 228
 Tensão angular, 309
 Teoria da repulsão entre os pares de elétrons da
 camada de valência, 28
 Tereftálico, ácido, 107
 Termodinâmico, controle, 265
 Terpenos, 390
 Tetrafluoroborato, 423
 Tetrafluoroetileno, 228
 Tetra-hidrofurfurílico, álcool, 354
 Tetra-hidropirranílico, éter, 360
 Tetralina, 366
 Tetraóxido de ósmio, 225
 Tetrólico, ácido, 326
 THP, 360
 Tíglico, ácido, 369
 Timina, 393
 Tiocetais e tioacetais, 347
 Tionilo, cloreto de, 372
 Tollens, reagente de, 352
 Tolualdeído, *p*-, 331
 Tolueno, 326, 330, 331, 427
 Cloração, 269
 Sulfonação, 264
 Tolueno, 3-bromo-, 427
 Tolueno, 4-bromo-, 427
 Tolueno, *p*-cloro, 330
 Tolueno, *p*-nitro, 330
 Tolueno-sulfonato de sódio, *p*-, 295
 Tolueno-sulfônico, *p*-, ácido, 264, 369
 Tolúico, *p*-, ácido, 427
 Tosilatos, 305
 Trifenilamina, 400
 Trifenilfosfina, 350
 Trifenilfosfinóxido, 351
 Trifluoreto de boro, eterato de, 308
 Trimetilacético, ácido, 368
 Trimetilamina, 425
 Trimetoxibenzaldeído, 333
 Trimetoxibenzoílo, cloreto de, 333
 Trinitrofenol, 2,4,6-, 265
 Trinitrotolueno, 263
 Trioxano, 328
 Trioximetileno, 328
 Triptofano, 393

U

Ullmann

Reação de, 305
 Reação de acoplamento de, 305
 Uracil, 393
 Uréia, 1

V

Valérico, ácido, 107
 van der Waals
 Forças de, 94
 van der Waals, Johannes Diderik, 94
 Velocidade de reação
 Efeito da temperatura, 122
 Vermelho Congo, 427
 Vermelho de metilo, 426
 Vinagre, 362
 Vinilbenzeno, 298
 Vinílicos, hidrogênios, 228
 Vitamina A, 107
 Vitamina C, 107, 361
 VSEPR, 28

W

Wallach
 Reação de, 401
 Wallach, Otto, 400
 Williamson
 Síntese de, 297
 Síntese de, com fenolatos, 305
 Williamson, Alexander William, 297
 Wittig
 Reação de, 351
 Reagentes de, 350
 Wittig, Georg, 350
 Wöhler, 363
 Wöhler, Friedrich, 1
 Wolff, 355
 Wolff-Kishner
 Redução, 355
 Wurtz, 295, 395
 Reação de, 204
 Wurtz, Charles Adolphe, 204

X

Xileno, *o*-, 365
 Xilenos
 Pontos de fusão e de ebulição, 101

Z

Zinco, cianeto de, 331
 Zinco, cloreto de, 331
 Zwitterion, 351